

**1.2-Additionen an
Phosphinimine und Phosphinsulfide**

Thomas F.M. v. Criegern

1978



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552316_0012

1.2-Additionen an
Phosphinimine und Phosphinsulfide

Inaugural - Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
des
Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von

Thomas F.M. v. Criegern

aus

München

1978

Berichterstatter: 1. Prof.Dr. Alfred Schmidpeter
2. Prof.Dr. Wolfgang Beck

Tag der mündlichen Prüfung: 26.7.1978



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 1973 bis Mai 1977 am Institut für Anorganische Chemie unter der Leitung von

Herrn Prof.Dr. Alfred Schmidpeter

durchgeführt. Meinem hochverehrten Lehrer schulde ich für zahlreiche wertvolle Anregungen, die stete Bereitschaft zur Diskussion und seine freundliche Unterstützung aufrichtigen Dank.

Danken möchte ich ferner Frau G. Ziegleder für die Messung zahlreicher NMR-Spektren, Frau G. Hanatschek für die Aufnahme der IR-Spektren, Frau D. Ewald und Herrn Dr. H. Bachhuber für die Massenspektren, Frau L. Moser und Herrn K. Schönauer für die Verbrennungsanalysen sowie Herrn Ochs und Herrn Lenke für die Anfertigung und Instandhaltung der Glasgeräte. Allen Arbeitskreismitgliedern danke ich für die gute Zusammenarbeit und ihre Hilfsbereitschaft, für ihre aufgeschlossene Mitarbeit im Rahmen des Fortgeschrittenenpraktikums den Herren M. Bernheim, W. Biffar, E. Leidl und H. Paur. Nicht vergessen möchte ich, Herrn Priv.-Doz.Dr. W.S. Sheldrick und seinem Mitarbeiter, Herrn Dr. D. Schomburg, für die bereitwillige Strukturuntersuchung einiger Verbindungen zu danken, ebenso Frau E. Dotzauer, die freundlicherweise die Schreibarbeiten übernommen hat. Ein besonders herzlicher Dank aber gilt meinen Eltern und meiner Frau, die durch Ermutigung, Geduld und finanzielle Unterstützung wesentlich zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
A Einleitung und Problemstellung	1
1. Addition an Phosphor-Element-Doppelbindungen ..	1
2. Stabilisierung höherer Koordinationsstufen	2
3. Arbeitshypothese	6
4. Die Pentakoordination des Phosphors und sein Ringeinbau	8
B Additionen und Cycloadditionen an Fünfringphosphinimine	18
1. Die bekannten Reaktionen der Phosphinimine	18
2. Additionen	22
2.1. Addition von Alkoholen	22
2.1.1. Umsetzungen mit aliphatischen Alkoholen	24
2.1.2. Umsetzungen mit Phenolen	27
2.1.3. Zusammenfassende Diskussion der Alkoholaddition	34
2.2. Fluorphosphorane durch 1.2-Addition von Benzoylfluorid	37
3. [2+2]-Cycloadditionen	41
3.1. Zum Mechanismus der [2+2]-Cycloaddition	41
3.2. Umsetzungen mit Aldehyden	44
3.3. Umsetzungen mit Ketonen	47
3.3.1. ^{31}P - und ^1H -NMR-Spektren	47
3.3.2. Dissoziation in Lösung	52
3.3.4. ^1H -NMR-spektroskopische Ermittlung der Gleichgewichtslage	53
3.3.5. Abhängigkeit der Dissoziation von den Substitu- enten des Ketons und des Azaphosphol-Phosphors.	58
3.3.6. Struktur der Oxazaphospheto-azaphosphole <u>23-32</u> Molekülstruktur von <u>24</u>	61
3.3.7. Thermische Umlagerung der Cycloaddukte <u>23-32</u> ..	68
3.3.8. Umsetzungen weiterer Fünfringphosphinimine- Einfluß des Ringsystems auf die Adduktstabilität	71
3.3.9. Vergleich der Phosphinimin - Cycloaddition mit der 'Wittig-Reaktion' der Phosphinmethylen ...	75
3.4. Umsetzungen mit Isocyanaten	76
3.4.1. Umsetzungen von 1.2-Azaphospholen	77

3.4.2.	Umsetzungen von 1.2-Azaphospholinen	83
3.5.	Umsetzungen mit Isothiocyanaten	91
3.5.1.	Umsetzungen mit Methylisothiocyanat	92
3.5.2.	Umsetzungen mit Phenylisothiocyanat	94
3.5.3.	Umsetzungen mit Thiophosphinoyl- und Benzoylisothiocyanaten	98
3.6.	Umsetzungen mit CS ₂ und Perthiophosphonsäure - anhydrid	107
3.6.1.	Umsetzungen mit CS ₂	107
3.6.2.	Umsetzungen mit Perthiophosphonsäureanhydrid ..	109
3.7.	Umsetzungen mit Diphenylcarbodiimid	112
3.8.	Umsetzungen mit Diphenylketen	114
3.9.	Umsetzungen mit σ^2 - und σ^3 -Phosphazenen	118
3.9.1.	Umsetzungen mit einem Aminoiminophosphan	118
3.9.2.	Schwefelung	123
3.9.3.	Umsetzungen mit einem σ^3 -Phosphazen	129
3.10.	Orientierende Umsetzungen zur Ermittlung der Stabilitätsgrenzen	135
3.10.1.	Umsetzungen mit CO ₂	135
3.10.2.	Umsetzung mit Azodicarbonsäurediethylester	136
3.10.3.	Umsetzungen mit Acetylendicarbonsäureester und Propiolsäureester	136
4.	[3+2]-Cycloadditionen und verwandte Reaktionen	139
4.1	Umsetzungen mit Nitriloxiden	140
4.1.1.	Umsetzungen von Azaphospholen	140
4.1.2.	Umsetzungen von Azaphospholinen	141
4.2.	Umsetzungen mit Nitronen	142
4.3.	Umsetzungen mit Diphenylnitrilimin	147
4.4.	Umsetzungen mit α -Halogenketonen und Styroloxid	149
4.4.1.	Umsetzung mit Bromacetophenon	149
4.4.2.	Orientierende NMR-Versuche mit Chloraceton und Styroloxid	151
4.5.	Bicyclo[3.3.0]octanphosphorane und ihre Struktur	153

C	'Acetalisierung' der Thiophosphorylgruppe	157
1.	Additionen an $\text{-}\overset{\textstyle }{\underset{\textstyle }{\text{P}}}\text{=O}$ und $\text{-}\overset{\textstyle }{\underset{\textstyle }{\text{P}}}\text{=S}$	157
2.	Umsetzungen von N-Benzoyl-N'-thiophosphinoyl-hydrasin	161
2.1.	Cyclisierung zum Oxadiazaphosphol-Dimeren -....	163
2.2.	Abfangen des Oxadiazaphosphols <u>109</u> mit Methylisocyanat	164
3.	Umsetzungen von Thiophosphorylverbindungen mit Aminophenolen und Brenzkatechin	166
3.1.	Thiophosphonsäurechloride und Aminophenol	166
3.2.	Perthiophosphonsäureanhydride und o-Aminophenol	167
3.3.	Anisylperthiophosphonsäureanhydrid und Brenzkatechin	169
3.4.	PSCl_3 und Aminophenole	170
3.5.	Umsetzungen von PSCl_3 und P_4S_{10} mit Brenzkatechin	175
3.6.	Die Struktur spirocyclischer Phosphorane im allgemeinen und des 'o-Phenylen-orthophosphats' <u>133</u>	178
3.6.1.	Struktur des 'o-Phenylen-orthophosphats' <u>133</u> ..	182
D	Kationen des hexakoordinierten Phosphors durch Addition an Spirophosphorane	184
1.	Addition von Pyridin	184
2.	Addition von 2,2'-Bipyridin	189
2.1.	Kristallstruktur des 2,2'-Bipyridin-bis(brenzkatechyl)phosphonium-Ions <u>141</u>	196
3.	Addition von Di(2-pyridyl)amin	202
4.	Umsetzungen mit Di(2-pyridyl)keton, 2-Benzoylpyridin und Pyridin-2-aldehyd	204
E	Experimenteller Teil	212
F	Zusammenfassung	284
G	Literaturverzeichnis	302

A Einleitung und Problemstellung

A 1. Addition an Phosphor-Element-Doppelbindungen

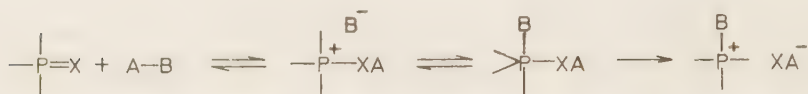
Mit der Synthese des ersten Phosphinmethylen im Jahre 1894 durch Michaelis und Gimborn ¹ und der Darstellung von Phosphinimininen durch R.Lemoult ² im Jahre 1903 wurde die Ylidchemie des Phosphors begründet, die mit den Arbeiten von H.Staudinger ³ und der Olefinsynthese von G.Wittig ⁴ ihre Höhepunkte erreichte.

Auf diesem Hintergrund erstaunt es, daß die Natur der 'Doppelbindungen' des tetrakoordinierten Phosphors trotz zahlreicher physikalisch-chemischer und theoretischer Arbeiten ⁵⁻⁷ immer noch Gegenstand der Diskussion ist. Ein Vergleich von Bindungslängen (berechnete ¹⁹³ Werte in Klammern) und Bindungsenergien zeigt jedenfalls einen ausgeprägten Doppelbindungscharakter an,

X	C $\leq$	N-	O	S	
$\begin{array}{c} \\ -P-X- \\ \end{array}$	1.82 ⁶ (1.87) 63 ⁶	1.77 ¹⁵ (1.76) 67 ⁶	1.62 ⁶ (1.72) 90 ⁶	2.09 ⁶ (2.11) 52-60 ⁷	$\overset{\circ}{A}$ $\overset{\circ}{A}$ kcal/mol
$\begin{array}{c} \\ -P=X \\ \end{array}$	1.66 ⁹ -1.70 ¹⁰ (1.67)	1.56 ¹³ -1.64 ¹⁴ (1.52) 98 ⁶	1.46 ⁶ (1.48) 125-151 ⁶	1.85 ⁸ (1.91) 91	$\overset{\circ}{A}$ $\overset{\circ}{A}$ kcal/mol

der bei Verwendung der 'klassischen Doppelbindungsschreibweise' auch eine Reaktivität 'klassischer Doppelbindungen', nämlich Additionen und Cycloadditionen erwarten läßt. Eine Addition bringt eine Erhöhung der Koordinationszahl mit sich. Eine Erhöhung der Phosphorkoordination von 4 auf 5 ist in der Regel mit einem Energieaufwand verbunden. Der Phosphor weicht daher im allgemeinen der Phosphoranstufe aus, so daß Additionen entweder ganz ausbleiben

(vgl. Kap. B 1.), nur die Stufe des Phosphoniumions erreicht wird, oder aber Folgereaktionen wieder zur Tetraoordination zurückführen:



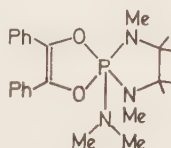
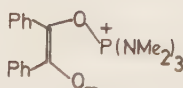
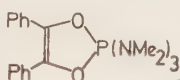
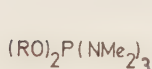
Pentakoordination ist nur dann zu erreichen und zu halten, wenn die erforderliche Umhybridisierungsenergie ¹⁷ durch die gewonnene Bindungsenergie kompensiert und die pentakoordinierte Stufe energetisch soweit abgesenkt wird, daß sie entweder zur thermodynamischen stabileren Koordination wird oder wenigstens durch eine genügend hohe Energieschwelle dem thermodynamischen Reaktionsabschluß entzogen wird.

A 2. Stabilisierung höherer Koordinationsstufen

Grundsätzlich ist jede hohe Koordination mit erhöhter Elektronendichte am Zentralatom verbunden. Ihre Stabilität wird dadurch bestimmt, ob und in welchem Maß diese Elektronendichte auf die Substituenten verteilt werden kann. Die nächstliegende Stabilisierung bieten daher elektronegative Liganden, wie sie am Beispiel der Hauptgruppenelemente aufgezeigt werden kann. So bildet Fluor mit Elementen der 3. Periode stabile Verbindungen wie SiF_6^- , PF_5 und SF_4 , von den entsprechenden Chloriden kennt man nur PCl_5 und das instabile SCL_4 , von den Bromiden nur PBr_5 , während entsprechende Jodide nicht mehr existenzfähig sind.

Eine andere Möglichkeit zur Stabilisierung besteht im Einbau des δ^5 -Phosphors in einen oder mehrere kleine Ringe - ein Effekt, der

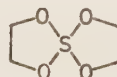
dem in der Komplexchemie geläufigen Chelateffekt entspricht und für die vorliegende Arbeit von besonderer Bedeutung ist. Da in einer kürzlich abgeschlossenen Dissertation ¹⁴⁹ der 'Fünfringeffekt' (vgl. Kap. A 4.) sehr eingehend anhand eines Stabilitätsvergleichs von acyclischen, mono- und spirocyclischen Phosphoranen diskutiert wird, sollen hier nur wenige exemplarische Beispiele angeführt werden:



unbekannt

Gleichgewicht; von der Polarität des Lösungsmittels abhängig ^{37b}

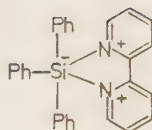
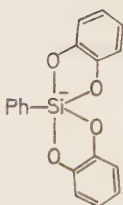
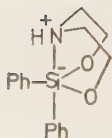
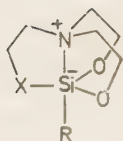
kein Gleichgewicht ^{37a}



sehr hydrolyseempfindlich ³⁸

nur unter drastischen Bedingungen hydrolysisierbar ³⁹

Bei Silicium ist die Pentakoordination mit Ausnahme der Fluor- und Chlorsilikate auf wenige cyclische Vertreter beschränkt, deren Existenz daher ebenfalls der Ringstabilisierung zugeschrieben werden kann ³⁵⁹.



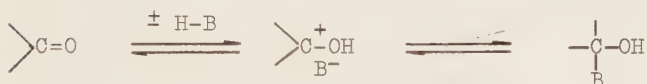
$X = O, CH_2$

$R = Ph, Me, OR$

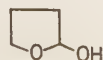
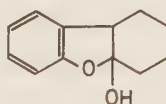
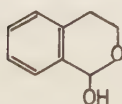
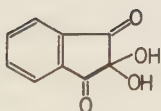
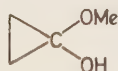
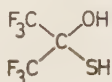
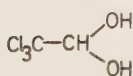
Der stabilisierende Einfluß kleiner Ringe macht auch die Penta-koordination im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt einer S_N2 - (oder Additions-Eliminierungs-) Substitution leichter erreichbar. Dies kann am Beispiel der Hydrolyse von Phosphaten, Phosphinaten, Sulfiten, Sulfaten und Silanen aufgezeigt werden:

acyclisch	cyclisch	$k_{acycl.} : K_{cycl.}$	Autor, Jahr, Lit.
$Et_2P(O)OEt$		1 : 0.4	AKSNES, 1966, 360
$(MeO)_3P=O$		1 : 10^6	WESTHEIMER, 1956, 361
$\begin{array}{c} Ph \\ \diagup \\ N \\ \diagdown \\ Me \end{array} P(O)OPh$		1 : 10^6	WESTHEIMER, 1968, 361
$(MeO)_2SO$		1 : 3	TILLET, 1962, 362
$(PhO)_2SO_2$		1 : $2 \cdot 10^7$	KAISER, 1965, 363
Et_3SiH		1 : 0.1	SOMMER, 1957, 364
Et_3SiH		1 : 10	SOMMER, 1957, 364
Et_3SiH		1 : 10^5	SOMMER, 1957, 364

Das Erreichen der höheren Koordinationsstufe bei Additionen ist auch für Heterodoppelbindungen des Kohlenstoffs keineswegs selbstverständlich und in vielen Fällen nicht ohne zusätzliche stabilisierende Effekte möglich. So zeigt die Acetalisierung ⁷⁶ von Carbonylverbindungen bemerkenswerte Parallelen zur Koordinationschemie des Phosphors. Bei der Addition nucleophiler, protischer Reagentien an die polare Carbonyldoppelbindung

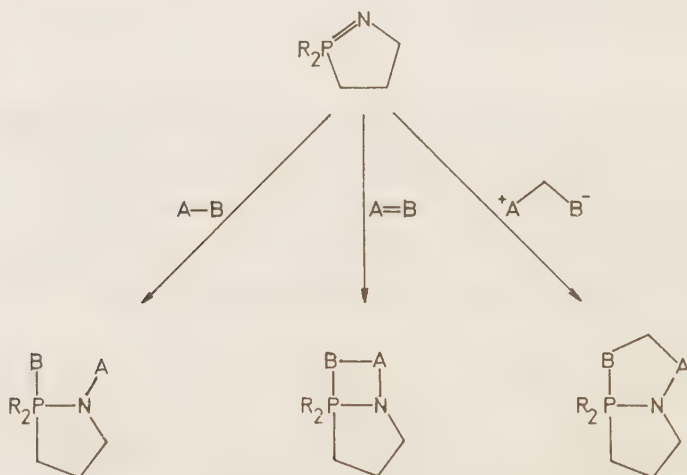


wird die Stabilität der Addukte bzw. die Gleichgewichtslage von Faktoren beeinflusst, wie sie auch für Silicium, Phosphor und Schwefel vorstehend aufgeführt wurden. So kennt man stabile Aldehydhydrate, Halbacetale und Thiohalbacetale nur mit elektronenziehenden Substituenten und/oder in cyclischen Systemen:



A 3 Arbeitshypothese

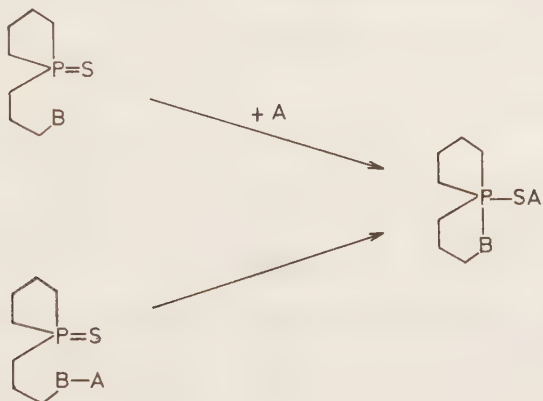
In der vorliegenden Arbeit soll am Beispiel der —P=N— Bindung untersucht werden, ob sich durch Einbau der Phosphor-Element-Doppelbindung in einen Fünfring das eingangs erwähnte Additions-gleichgewicht auf die Seite des pentakoordinierten Phosphors verschieben läßt. Der $\sigma^4 \rightarrow \sigma^5$ Übergang sollte besonders dann begünstigt sein, wenn im Zuge der Addition oder Cycloaddition Ligandenatome möglichst hoher Elektronegativität zur Stabilität der Pentakoordination beitragen.



Gegebenenfalls sollte der Einfluß der Substituenten R am Phosphor sowie der Natur des vorgegebenen Ringgerüsts und der Additions-komponenten auf die Stabilität der monocyclischen bzw. kondensiertbicyclischen Addukte studiert werden.

Darüber hinaus war beabsichtigt, cyclische Phosphinsulfide in die Untersuchungen einzubeziehen und zu prüfen, ob durch inter- oder intramolekulare 'Acetalisierung' der —P=S— Bindung Thiophos-

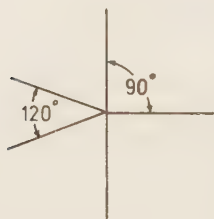
phorane mit pentakoordiniertem Phosphor stabilisiert werden können:



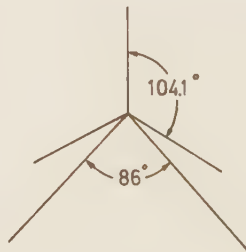
A 4. Die Pentakoordination des Phosphors und sein Ringeintau.

Für Additionen an Phosphor-Element-Doppelbindungen ist die Pentakoordination des Phosphors, insbesondere des cyclisch eingebauten, von besonderer Bedeutung. Ein Überblick über strukturelle und elektronische Aspekte sei daher den eigenen Untersuchungsergebnissen vorangestellt.

Sowohl ein einfaches elektrostatisches Modell ⁴⁰, als auch Betrachtungen nach dem 'VSEPR-Modell' von R.J.Gillespie ^{41,42} zeigen, daß nur zwei Koordinationspolyeder die Bedingung erfüllen können, fünf kovalent gebundene Liganden bei möglichst geringer Summe aller Abstoßungsenergien auf einer Kugeloberfläche gleichmäßig zu verteilen: trigonale Bipyramide (TBP) und quadratische Pyramide (QP) mit den unten angegebenen optimalen Winkeln (vgl.⁴⁰)



TBP



QP

Energetisch bevorzugt ist dabei die trigonale Bipyramide, die sich allerdings nur um etwa 1.5-6 kcal/mol ^{40,43} von einer quadratischen Pyramide unterscheidet - eine Energiedifferenz, die in der Größenordnung von Unterschieden zwischen den Bildungsenthalpien verschiedener Modifikationen liegt. Es überrascht daher nicht,

daß sie bereits durch Gittereffekte überkompensiert werden kann ⁴⁴, wie das Vorliegen beider Konfigurationen des Kobaltkomplexes $[C_2H_4(Ph_2P)_2]_2CoCl^+SnCl_3^-$ je nach den Kristallisationsbedingungen zeigt. Darüber hinaus ist sie Ursache für die bei der Penta-koordination häufig beobachtete Konfigurationslabilität und erklärt die leichte Verzerrbarkeit der TBP.

Bindungslängen, Polaritätsregel und Apicophilie

1. Axiale Bindungen sind bei trigonal-bipyramidaler Geometrie immer länger als die entsprechenden Äquatorialen.

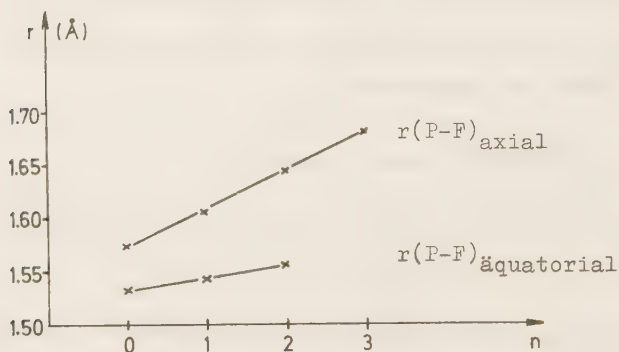
Das Verhältnis $r_{ax.}/r_{äqu.}$ ist also immer > 1 , obwohl der für gleichen Ligandenabstand berechnete Grenzwert von 1.414 nicht erreicht wird. Strukturuntersuchungen an pentakoordinierten Verbindungen liefern Werte zwischen 1.03 und 1.10.

Die unterschiedlichen Bindungslängen lassen sich als Folge einer sp^3d -Hybridisierung des Phosphors verstehen, die nach einer theoretischen Arbeit von Cotton ⁵² zu einer Differenz der Bindungsstärken von 10-30% führen soll. Zum gleichen Ergebnis führt die Betrachtungsweise von R.J.Gillespie ^{41,42}, wonach die beiden axialen Bindungen durch drei mit relativ kleinen Winkeln von 90° dazu liegende äquatoriale Bindungen abgestoßen werden, während sich diese wegen der größeren trigonalen Winkel kaum beeinflussen.

2. Durch weniger elektronegative Liganden werden vor allem axiale-, in geringerem Ausmaß auch äquatoriale Bindungen verlängert, da die effektive Elektronegativität des Zentralatoms abnimmt und die Elektronenpaare einer stärkeren Abstoßung ausgesetzt sind:

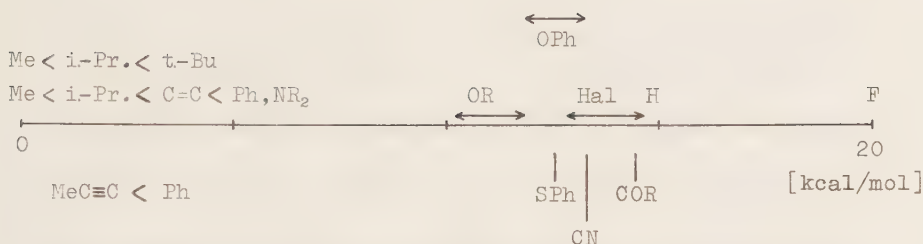
Änderung der Bindungslängen in Fluorophosphoranen

$\text{PF}_5 - n \text{Me}_n$ ($n = 0-3$) mit zunehmender Methylsubstitution.



3. Bei unterschiedlichen Substituenten besetzen in der TBP die elektronegativsten Liganden stets die axialen Positionen.

Diese in der Literatur als 'Elektronegativitäts- oder Polaritätsregel' bezeichnete Beobachtung entspricht ganz der allgemeinen Formulierung von H.A.Bent⁵³, nach der Orbitale mit einem Maximum an p-Charakter elektronegativere Ligandenatome bevorzugen. VSPER-Modell, Dreizentrenbindungstheorie und MO-Rechnungen⁶ stimmen hierin überein und werden durch Strukturuntersuchungen bestätigt. Durch Messung der Energiebarrieren bei Pseudorotationsvorgängen, die zum Austausch äquatorialer- und axialer Positionen führen, konnte S.Trippett^{6,54,55} eine relative Apicophiliereihe angeben, die in einigen Fällen (H, COR, CN, SPh) von der erwähnten Elektronegativitätsskala abweicht.



Apicophilieskala nach S. Trippett

4. Heteroatome mit freien Elektronenpaaren (NR_2 , SR), die zur π -Rückbindung mit d-Orbitalen des Phosphors befähigt sind, nehmen bevorzugt äquatoriale Positionen der TBP ein.

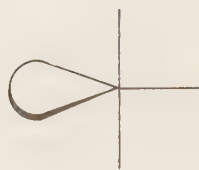
Diese Beobachtung stimmt mit theoretischen Überlegungen überein⁵⁶ und wird durch NMR-Studien an Thiotetrafluorophosphoranen⁵⁷ und die Ermittlung von Rotationsbarrieren N-substituierter Aminophosphorane (5-12 kcal/mol) gestützt⁵⁸. Nach CNDO/2-Rechnungen⁵⁹ sollen (pd) π -Rückbindungen bis zu 35% zur Stabilität von Phosphoranen beitragen und für axiale Substituenten von geringerer Bedeutung sein. (Vgl. dazu Röntgenstrukturuntersuchungen des Tetrafluorophosphoranyl-pyrrols⁵¹ und des Pentaphenoxy-phosphorans⁶⁰).

Ringanordnung

Der Einbau kleiner Ringe in das trigonal-bipyramidale Gerüst sollte prinzipiell entweder axial-äquatorial (a) oder diäquatorial (b) möglich sein:



(a)



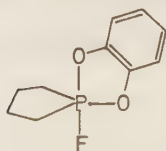
(b)

Die Winkel regulärer Sechs-, Fünf- und Vierringe betragen 120° , 108° bzw. 90° und werden bei Austausch eines Ringglieds gegen das größere Phosphoratom verkleinert. Durch einen Vergleich von Benzol:Phosphabenzol ³⁶⁵ läßt sich ein Sechsringwinkel von etwa 101° , durch den Vergleich von Pyrazol mit 1.2.3 ³-Diazaphospholen ^{189,190,366}

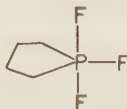
ein Fünfringwinkel von $88-91^\circ$ und aus den relativen Winkelverkleinerungen bei Sechs- und Fünfring ($18-20^\circ$) ein Vierringwinkel von etwa 75° abschätzen.

Ein Sechsring sollte daher bevorzugt axial-äquatorial (a) eingebaut werden - eine Voraussage, die durch zwei Strukturuntersuchungen ^{356a,b} bestätigt wird. Die einzige Ausnahme stellt bisher $(\text{CH}_2)_5\text{PF}_3$ dar, dessen große Apicophilieunterschiede (F/C) die erwartete Ringangliederung (a) verhindern ^{85a}.

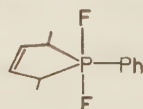
Bei einem Erwartungswert von etwa 90° sollte ein Fünfring nur axial-äquatorial auftreten und die trigonal-bipyramidale Struktur besonders begünstigen. Tatsächlich findet man diese Anordnung auch bei allen bisher strukturell untersuchten Fünfringphosphoranen und nur große Apicophilieunterschiede erlauben auch die Beobachtung diäquatorialer Fünfringe bei 'eingefrorenen' Pseudorotationsprozessen:



85b



85a



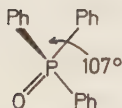
85c

Erwartungsgemäß zeigen alle Strukturuntersuchungen an Vierring-phosphoranen eine axial-äquatoriale Ringangliederung. Die einzige Ausnahme bildet ein tricyclisches Phosphoran (vgl. Kap. B 3.2.). Wie in der TBP die axial-äquatoriale-, so ist in der QP die entsprechende dibasale Anordnung eines kleinen Rings begünstigt.

'Fünfringeffect' (eigentlich Effekt des kleinen Ringes)

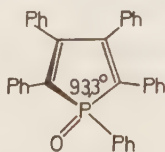
Als Ursachen für die in der Literatur häufig als 'Fünfringeffect' bezeichnete Begünstigung der Pentakoordination gegenüber Tetraederstrukturen können angesehen werden:

1. In cyclischen Verbindungen des tetrakoordinierten Phosphors übertrifft der Energiebeitrag der Ringspannung meist die Ligan-
denabstoßungseffekte ⁷⁸. Wie die folgenden Beispiele zeigen, ist der Ringschluß mit einer erheblichen Verzerrung der Tetraederwinkel verbunden,

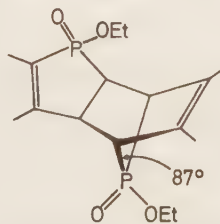


Lit.

79



80



82

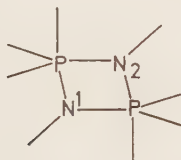
die zu Ringspannungsenergien von 5-6 kcal/mol ³⁶¹ führt. Die damit verbundene, gesteigerte Reaktivität läßt sich mit dem Bestreben erklären, eine Aufhebung der Winkeldeformation entweder durch Ringöffnung oder Änderung der Koordination zu erreichen.

Der Übergang zur trigonalen Bipyramide mit nahezu spannungsfreiem Einbau (axial-äquatorial) des Fünfrings bietet sich dazu besonders an und erklärt zwanglos die schon erwähnte (A. 2.) raschere Hydrolyse cyclischer Phosphate gegenüber ihren acyclischen bzw. sechs- und siebengliedrigen Homologen. Neben der Ringspannung tragen elektronische Effekte zur Destabilisierung der Tetrakoordination bei:

- a) die π -Wechselwirkung des Phosphors mit p-Orbitalen der Liganden muß wegen seiner auf Grund des verkleinerten Ringinnenwinkels verzerrten Orbitale absinken.
- b) die Verzerrung des Tetraederwinkels erhöht den s-Charakter der exocyclischen Bindungen und steigert damit das Akzeptorvermögen des tetrakoordinierten Phosphors. In geeigneten Fällen konnte dies NMR-spektroskopisch belegt werden ^{84,85}.

2. Der Übergang zur Pentakoordination führt auf Grund der dichteren Packung um das Zentralatom zu einer Pressung der Van der Waals-Radien ('crowding effect', ^{64,191,192}) nichtgebundener Ligandenatome, die durch Einführung von Ringen herabgesetzt wird. Dadurch erhöht sich die Stabilität der fünffachen Koordination und die Tendenz zur Erniedrigung der Koordinationszahl nimmt ab.
3. Der Entropieverlust beim Übergang zur Pentakoordination bleibt bei Angliederung des verhältnismäßig starren Fünfrings geringer als bei acyclischen Substituenten.
4. Nach Kalkulationen von R.J.Holmes ⁶⁷ und kalorischen Messungen von Fowell und Mortimer ⁶⁸ sollte ein wesentlicher Beitrag zur Stabilität bestimmter cyclischer Phosphorane (besonders der Benzodioxaphosphole) durch Delokalisierung von π -Elektronen erfolgen. Mit anderen Worten: die durch Ringverknüpfung und die

unterschiedlichen Bindungslängen der TBP verursachte Ringspannung wird nicht durch Ringfaltung, sondern bevorzugt durch Änderung der endocyclischen Winkel und Bindungen unter Beibehaltung der Planarität des Ringsystems aufgefangen. Besonders deutlich zeigt sich dies an den bislang strukturell untersuchten Diazadiphosphetidinen, die trotz stark verkleinerter endocyclischer Winkel planar vorliegen - mit axial-äquatorialer Ringverknüpfung und auffallend verkürzten äquatorialen PN-Bindungen.



$\angle$ N ₂ PN ₁	78.3° - 80.6°
PN _{äqu.}	1.595 - 1.652 Å
PN _{ax.}	1.735 - 1.780 Å

[69-74]

ERGEBNISSE

Verwendete Abkürzungen

Me	=	Methyl	MS	=	Massenspektrum
Et	=	Ethyl	IR	=	Infrarot
Ph	=	Phenyl	NMR	=	Nuclear magnetic resonance
t.-Bu	=	tertiär Butyl			
Ar	=	Aryl			
Abb.	=	Abbildung			
Lit.	=	Literatur			
LM	=	Lösungsmittel			

Wenn nicht anders vermerkt, wurde für ^1H -NMR-Spektren Tetramethylsilan (TMS) als interner und für ^{31}P -NMR-Spektren 85%ige Orthophosphorsäure (OPA) als externer Standard verwendet. Als interner Standard für ^{19}F -NMR-Spektren diente CFCl_3 .

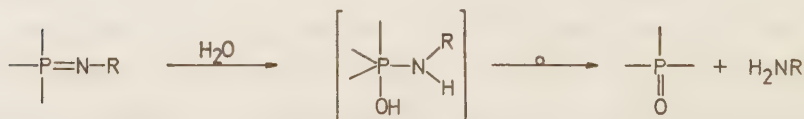
Die in Tabellen angegebenen Verschiebungen δ sind in 'parts per million' (ppm), die Kopplungskonstanten J in 'Hertz' angegeben. Gemäß der Empfehlung¹⁰⁴ der 'Commission on Molecular Structure and Spectroscopy' sind die Verschiebungen in den ^1H -NMR-Spektren vom Standard aus zu niederen Feldstärken hin positiv angegeben, während in den ^{31}P - und ^{19}F -NMR-Spektren die Verschiebungen in der gleichen Richtung negativ aufgeführt sind.

Zur Charakterisierung der Struktur von NMR-Signalen werden die folgenden Buchstaben verwendet: s = Singulett, d = Dublett, dd = Doppeldublett, t = Triplett, q = Quartett, quint = Quintett, m = Multiplett.

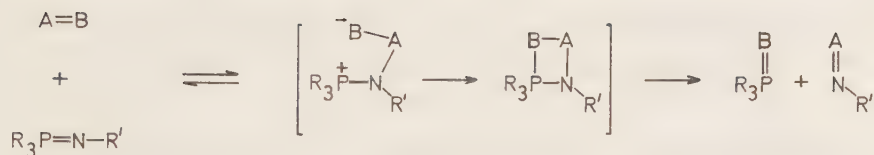
B Additionen und Cycloadditionen an Fünfringsphosphinimine

B 1. Die bekannten Reaktionen der Phosphinimine

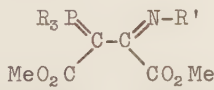
Die Reaktionen der organosubstituierten Phosphinimine, aber auch der Cyclophosphazene ²⁴, sind durch ihre Stickstoffbasizität bestimmt. Ausreichend elektrophile Partner, wie Halogenwasserstoffsäuren ^{23,26-27}, Alkylhalogenide ²³, Acylhalogenide ^{23,25,27} und Metallhalogenide ^{20,28}, lagern sich am Phosphazenenstickstoff unter Bildung von Aminophosphoniumsalzen an, während mit weniger elektrophilen Reagentien (wie z.B. Alkoholen) eine Reaktion ganz ausbleibt. Mit Wasser setzen sich nur N-Alkylphosphazene rasch unter Hydrolyse um ¹⁷. (N-tosyl-triphenylphosphazen ist sogar gegen siedende konzentrierte Salzsäure beständig). Es erscheint sinnvoll, eine Zwischenstufe mit Phosphoranstruktur anzunehmen, wenn auch experimentelle Belege dafür bisher fehlen:



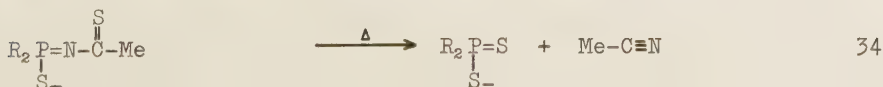
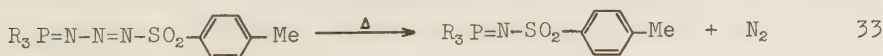
Viel eingehender hat man die Reaktion organosubstituierter Phosphinimine mit Cycloadditionspartnern wie 1.3-Dipolen ³⁵, Epoxiden ³⁶, besonders aber mit Carbonylen und Heterokumulenen untersucht, die durchwegs wieder zur Tetrakoordination zurückführt. In Analogie zur Wittig-Reaktion der Phosphinmethylene wurde bisher für [2+2]-Cycloadditionskomponenten eine Betain-Zwischenstufe angenommen, die über einen Vierring-Übergangszustand mit pentakovalentem Phosphor weiterreagiert (vgl.B. 3.)



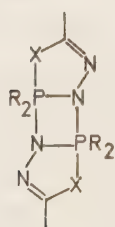
Einen Überblick über die untersuchten Reaktionen gibt die folgende Zusammenstellung:

A=B	Reaktionsprodukte		Lit.
Me-  -SO ₂ N=S=O	R ₃ P=N-SO ₂ - 	+ R'-N=S=O	29
R''-N=C=O	R ₃ P=O	+ R'-N=C=N-R''	3, 26
R'' ₂ C=C=O	R ₃ P=O	+ R'-N=C=CR'' ₂	3, 26
O=C=O	R ₃ P=O	+ R'-N=C=O	3, 26
O=S=O	R ₃ P=O	+ R'-N=S=O	26
R''-N=C=S	R ₃ P=S	+ R'-N=C=N-R''	3, 26
S=C=S	R ₃ P=S	+ R'-N=C=S	3, 26
R ¹ R ² C=O	R ₃ P=O	+ R'-N=CR ¹ R ²	26
F ₃ C-C≡N	R ₃ P=N-C(CF ₃)=NR'		30
MeO ₂ C-C≡C-CO ₂ Me			31

Ist der Doppelbindungspartner bereits am Phosphinimin-Stickstoff gebunden, erfolgt die Reaktion intramolekular:

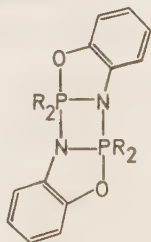


Mit der schon 1960 von Zhmurova und Kirsanov beschriebenen Phosphazendimerisierung⁸⁶, die ja ebenfalls als Addition an die —P=N— -Bindung aufzufassen ist, bestätigen sich die in A 2.-A 4. angestellten grundsätzlichen Überlegungen zur relativen Stabilisierung der Pentakoordination. Sie nimmt zu mit der Akzeptorqualität des Phosphors, der Basizität der Aminkomponente und nimmt ab mit den sterischen Ansprüchen desamins^{86c}. Auch Fünfringphosphazene mit Sauerstoff oder Schwefel als Nachbaratom des Phosphors liegen mit nur einer Ausnahme¹⁰² dimer vor, obwohl dies aufgrund der Forderung nach elektronegativ substituiertem Phosphor und hinreichend hohe Basizität der Aminkomponente nicht erwartet werden durfte:

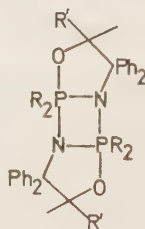


X = O, S

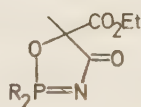
[88,103]



[87]



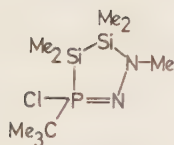
[90]



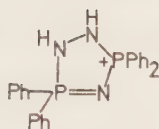
[102]

Der 'Fünfringeffekt' (vgl. A 4.) und die Einhaltung der 'Polaritätsregel' ermöglichen hier den Übergang zum σ^5 -Phosphor.

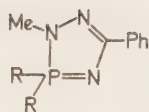
Ist der Phosphor mit einem weiteren Stickstoffatom verbunden, findet man eine starke Abhängigkeit der Dimerisierungsneigung von der Elektronegativität der übrigen Liganden und der Natur des Ringsystems. So liegen folgende Fünfringphosphazene monomer vor,



[97]

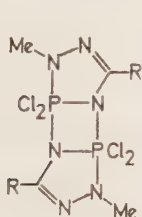


[98]

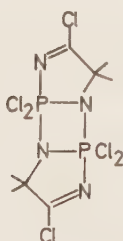


[99] R = NMe₂, Ph

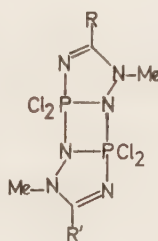
während bei erhöhter Akzeptorqualität des Phosphors Dimerisierung erfolgt:



[96]

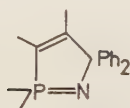


[100,101]

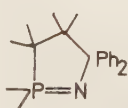


[99]

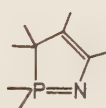
Monomer bleiben dagegen Fünfringphosphazene mit Kohlenstoff als benachbartem Ringglied (eine Dimerisierung würde die Polaritätsregel verletzen):



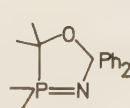
[90,95]



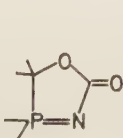
[90,95]



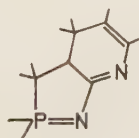
[90,91,139]



[93]



[94]



[90,92]

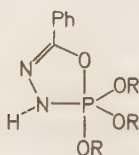
B Additionen

B 2.1. Addition von Alkoholen

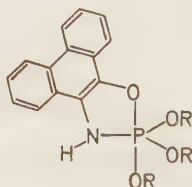
Phosphinimine reagieren gewöhnlich nicht mit Alkoholen⁺;



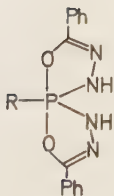
Man kennt jedoch eine Anzahl mono- und spirocyclischer Alkoxy- bzw. Aroxyaminophosphorane, die zwar auf andere Weise entstehen, die man aber formal als Alkoholaddukte mit pentakoordiniertem Phosphor ansehen kann. Damit zeigt sich, daß Additions-gleichgewichte wie (1) für cyclische Phosphinimine auf der Adduktseite liegen können.



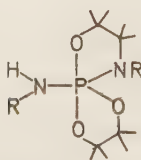
[105]



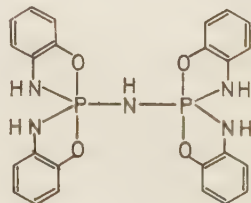
[106]



[107]



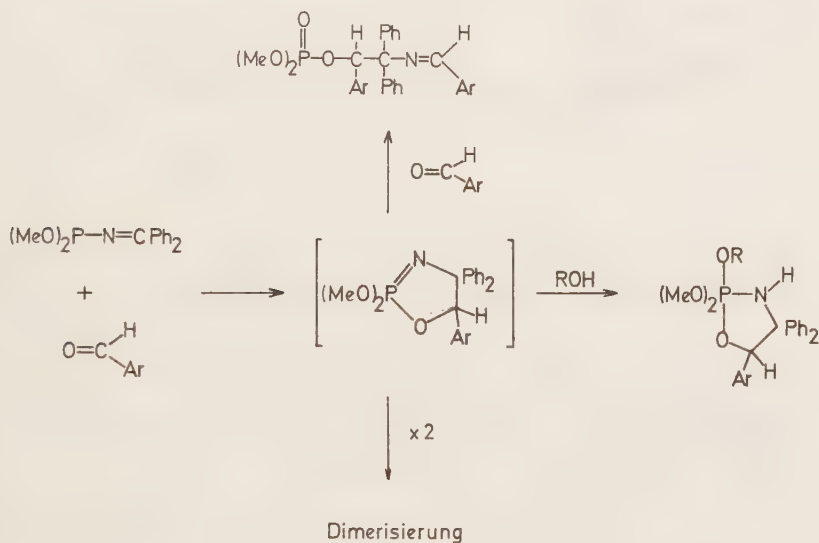
[108]



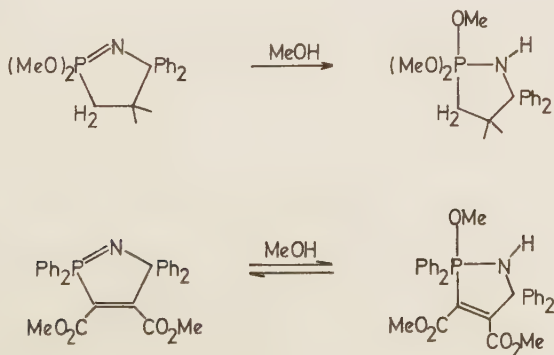
[109]

⁺ Die einzigen Ausnahmen bilden die Reaktionen von Cyclotriphosphazenen mit o-Aminophenol oder Brenzkatechin¹⁰⁹.

Tatsächlich konnten auch Phosphazen-Fünfringheterocyclen bereits bei ihrer Darstellung als Alkoholaddukte abgefangen und so einer Weiterreaktion entzogen werden⁹⁰.



Mit monomer beständigen Fünfringphosphazenen wurden im eigenen Arbeitskreis erstmals kristalline Alkoholaddukte isoliert, die im Fall der Azaphosphole reversibel in die Komponenten dissoziieren.



Hier setzte die systematische Untersuchung dieser Gleichgewichte hinsichtlich der Substituenteneinflüsse sowohl des Phosphors, als auch der eingesetzten Alkohole auf die Gleichgewichtslage ein.

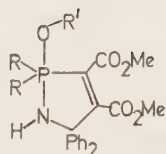
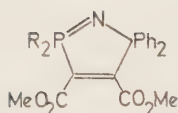
2.1.1. Umsetzungen mit aliphatischen Alkoholen

Darstellung

Die gelben Lösungen der Azaphosphole Ia und Ib werden bei Zugabe von äquimolaren Mengen aliphatischer Alkohole, wie Methanol, Ethanol oder Allylalkohol entfärbt, während mit Trifluorethanol nur eine Aufhellung der Lösung beobachtet wird. Mit Bis(dimethyl-amino)azaphosphol Ic ist dagegen mit Methanol und Ethanol keine Reaktion festzustellen. (Versuche 8-9)

Während die Alkoholaddukte von Ia (5-7) ölig anfielen, wurden die Addukte des Diphenylazaphosphols Ib (1-4) als farblose, gut kristallisierende Verbindungen isoliert. Die Lösungen der Addukte färben sich beim Erwärmen gelb (der Farbe der Azaphosphole) und entfärben sich beim Abkühlen wieder. Dies weist auf eine reversible Dissoziation in die Komponenten hin. Die Verschiebungen der ^{31}P -Kernresonanzsignale um mehr als 100 Einheiten gegenüber den Azaphospholen sind ein sicheres Indiz für das Vorliegen von pentakoordiniertem Phosphor¹¹⁰. (Tab.1)

(2)



Ia : R=Me

Ib : R=Ph

Tabelle 1 ^{31}P -NMR-Daten der Alkoholaddukte 1-7 bei 48-50°C

R	Ph	Ph	Ph	Ph	Me	Me	Me
R'	Me	Et	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$	CF_3-CH_2-	Me	Et	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$
Verb.	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>
Vers.	1	2	3	4	5	6	7
$\delta^{31}\text{P}$	+57.8	+59.2	+59.0 (+57.3)	+20.1 ^a	+61.6	+65.2	+65.0
LM	CDCl_3	CH_2Cl_2	DMSO (CDCl_3)	CDCl_3	CDCl_3	CDCl_3	DMSO

a: Gleichgewichtswert in 0.45 m Lösung

NMR-Spektren und Gleichgewichtslage

Durch Erhitzen in DMSO zerfallen die Addukte zu einem geringen Prozentsatz in die Reaktionspartner (untersucht an den Beispielen 3 und 7). Der Austausch ist dabei langsam genug, daß die Signale von Addukt und Azaphosphol nebeneinander auftreten. Die Hochfeldsignale sind also sicher den Addukten zuzuschreiben und stellen keine Mittelwerte eines mobilen Gleichgewichts dar.

Werden dagegen den Lösungen von 1-7 in Chloroform oder Methylenchlorid Alkohol bzw. Azaphosphol zugesetzt, tauchen deren Signale

weder im ^{31}P - noch im ^1H -NMR-Spektrum separat auf, sondern fallen mit den Adduktsignalen zusammen. In den genannten Lösungsmitteln stellt sich das Gleichgewicht (2) also rasch ein. Zugabe von überschüssigem Alkohol führt zu keiner erkennbaren Hochfeldverschiebung der ^{31}P -Signale, d.h. die Gleichgewichte liegen auch bei stöchiometrischen Verhältnissen weitgehend ($>95\%$) auf der rechten Seite und die beobachteten Verschiebungen entsprechen (innerhalb der Fehlergrenze) den Addukten. Dies wird auch durch die Übereinstimmung mit den in DMSO (s.o.) gefundenen Verschiebungswerten bestätigt.

Die geringere Hochfeldverschiebung des Trifluoräthanoladdukts 4 läßt auf eine stärkere Dissoziation schließen. Mit einem Erwartungswert für 4 von $\delta = +59$ und der Verschiebung des Azaphosphols Ib von $\delta = -47$ kann man abschätzen, daß 4 in 0.45 molarer Lösung bei $48-50^\circ\text{C}$ zu etwa 40 % dissoziiert vorliegt.

Zunehmende Acidität des Alkohols führt also zu einer weniger vollständigen Addition. Die Protonierung des Phosphinimin-Stickstoffs, die man als ersten Reaktionsschritt annehmen darf, wird zwar begünstigt, das Gleichgewicht (2) aufgrund der abnehmenden Donorqualität des Alkohols jedoch stärker auf die linke Seite verschoben. Zugabe von tert. Butanol zu einer Lösung des Azaphosphols Ib führt zu keiner Hochfeldverschiebung des ^{31}P -Signals; das Additions-gleichgewicht liegt hier vollständig auf seiten der Reaktionspartner.

2.1.2. Umsetzungen mit Phenolen

Darstellung

Setzt man die Azaphosphole Ia und Ib mit äquimolaren Mengen verschiedener Phenole um, werden die gelben Reaktionslösungen in keinem Fall vollständig entfärbt. Nur die Addukte 9-12 sind als farblose bis grüngelbe (11), kristalline Substanzen isolierbar:

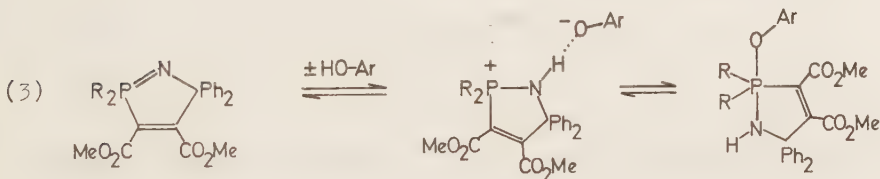


Tabelle 2

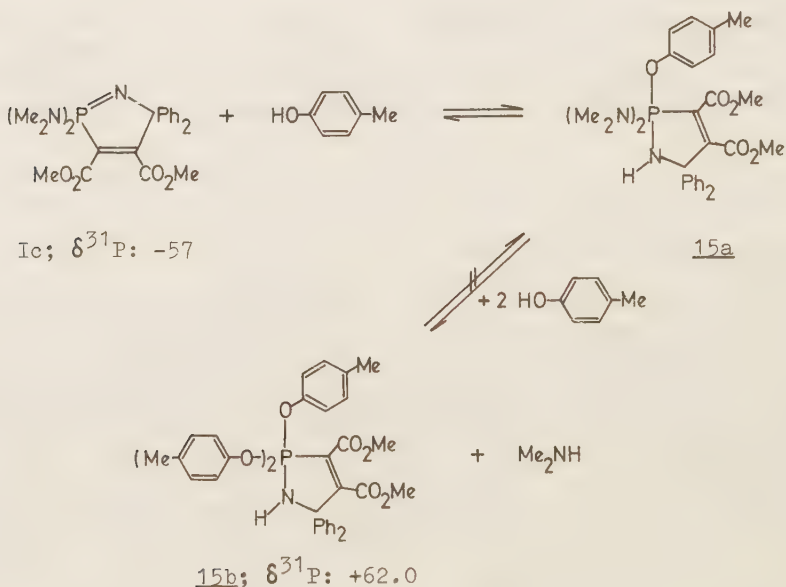
R	Me	Me	Me	Ph	Ph	Ph
Ar	C ₆ H ₄ Me	C ₆ H ₂ Me ₃	C ₆ F ₅	C ₆ H ₄ Me	C ₆ H ₂ Me ₃	C ₆ H ₄ NO ₂
Verbindung	<u>9</u>	<u>10</u>	<u>11</u>	<u>12</u>	<u>13</u>	<u>14</u>
Versuch	11	12	13	14	17	18
$\delta^{31}\text{P}^a$	+60.1	+29.8	-29.0	+13.2	-43.5	-39.3
Konz. (CDCl ₃)	2,5 m	2,8 m	1.1 m	0.8 m ^b	1.1 m	3 m
Dissozi- ation ($\pm 2\%$)	4	28	70	43	94	91

a: Gleichgewichtswerte am Äquivalenzpunkt bei 48°C; Erwartungswerte für R = Ph: $\delta \approx +60$; R = Me: $\delta \approx +65$; (vgl. S.25 und Tab.1)

b) durch die geringe Löslichkeit begrenzt.

Über die Lage der Additions-gleichgewichte (3) geben die im folgenden Abschnitt besprochenen ^{31}P -NMR-Spektren Auskunft.

Bei der Umsetzung des Bis(dimethylamino)azaphosphols 1c mit p-Kresol kann ein 1:1 Addukt 15a nicht gefaßt werden. Vielmehr werden unabhängig vom Molverhältnis beide Dimethylaminogruppen abgespalten und ein dissoziationsstabiles Tri(kresoxy)azaphospholin 15b gebildet, das als Kresoladdukt des unbekannten Bis-(kresoxy)azaphosphols aufzufassen ist. Seine Pentakoordination wird durch die Hochfeldverschiebung des ^{31}P -NMR-Signals gesichert. (Versuch 15)



Da der Austausch von Dimethylaminoliganden gegen Phenoxygruppen bei Spiro-¹¹³ und Bicyclophosphoranen¹⁴⁹ bereits bei Raumtemperatur möglich ist, bei tetrakoordiniertem Phosphor jedoch schärfere Bedingungen erfordert¹¹⁵, wird angenommen, daß die Substitution bei 1c über das Kresoladdukt 15a erfolgt. Hinweise für

ein mobiles Austauschgleichgewicht zwischen Ic und 15a liefert das ^{31}P -Spektrum. Das Signal von Ic verschiebt sich mit steigender Kresolkonzentration geringfügig zu höheren Feld (von $\delta = -57$ bis -50) und verliert zunehmend an Intensität, bis nur noch das Signal von 15b beobachtet werden kann. (Versuch 16)

^{31}P -NMR-Spektren und Gleichgewichtslage

Die Lösungen der isolierten Addukte 9-12 bzw. von 1:1 Gemischen zeigen nur im Fall 9 die für Pentakoordination erwartete Hochfeldverschiebung der ^{31}P -NMR-Signale (vgl. Tab.2). Die geringe Hochfeldverschiebung der übrigen Signale, die bei 13 schon nahe bei der Verschiebung des Azaphosphols Ib liegt, weist auf ein mobiles Dissoziationsgleichgewicht der 1.2-Addukte mit den Reaktionspartnern (Gelbfärbung der Lösungen!) und/oder der ionischen Form hin. Um dies zu prüfen, wurden Lösungen der Azaphosphole Ia und Ib mit steigenden Mengen p-Kresol bzw. 2.4.6-Trimethylphenol (nur bei Ia) versetzt und die Verschiebungen der ^{31}P -Signale ermittelt. Die Ergebnisse sind im Diagramm 1 aufgetragen.

Der bei Zugabe von p-Kresol zu Ia am Äquivalenzpunkt erreichte Wert von $\delta = +61$ (der mit dem Verschiebungswert der isolierten Verbindung 9 übereinstimmt) steigt bei weiterer Kresolzugabe kaum mehr an, sondern fällt sogar wieder etwas ab. Die Extrapolation auf das völlig undissoziierte Addukt ergibt demnach einen nur unwesentlich höheren Wert von $+65$, der auch gut mit den entsprechenden Alkoxyphosphoranen 5-7 (vgl. Tab.1) übereinstimmt. 9 ist also bei 48°C nahezu undissoziiert.

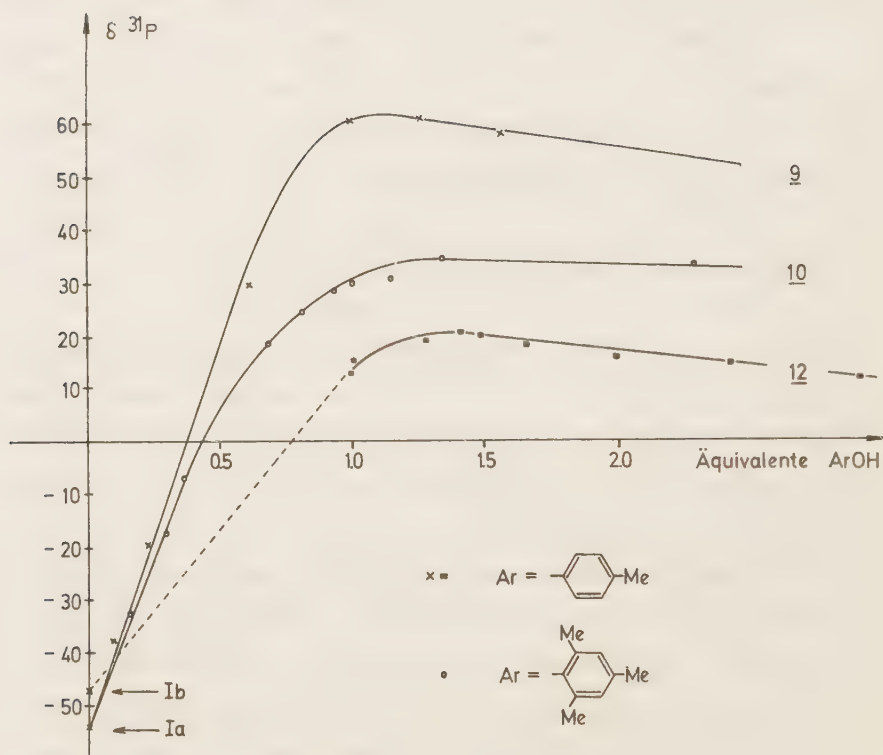


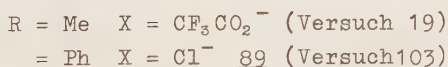
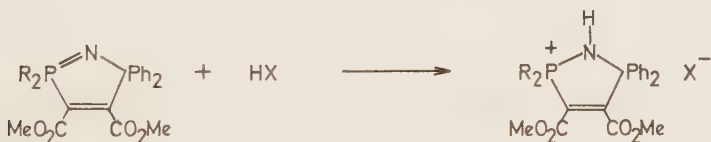
Diagramm 1 ^{31}P -NMR-Signale von Ia bzw. Ib bei steigender Konzentration an p-Kresol oder 2.4.6-Trimethylphenol in 3.0 m (9), 2.8 m (10) bzw. 0.8 m (12) CDCl_3 -Lösung

Der Erwartungswert für vollständige Addition wird bei Zusatz äquimolarer Mengen 2.4.6-Trimethylphenol zu Ia bzw. p-Kresol zu Ib nicht erreicht und damit eine gegenüber 9 verstärkte Dissoziation angezeigt. Die Verschiebungen steigen zunächst bei weiterer Phenolzugabe an (Maxima bei etwa 40% Überschuß), ehe auch sie wieder kontinuierlich zu tieferem Feld abfallen. Im Falle

des Kresoladdukts 12 wird bei etwa 8-fachem Kresolüberschuß ein $\delta^{31}\text{P}$ -Wert von -17.2 erreicht. (vgl. die Wertetabelle Versuch 14).

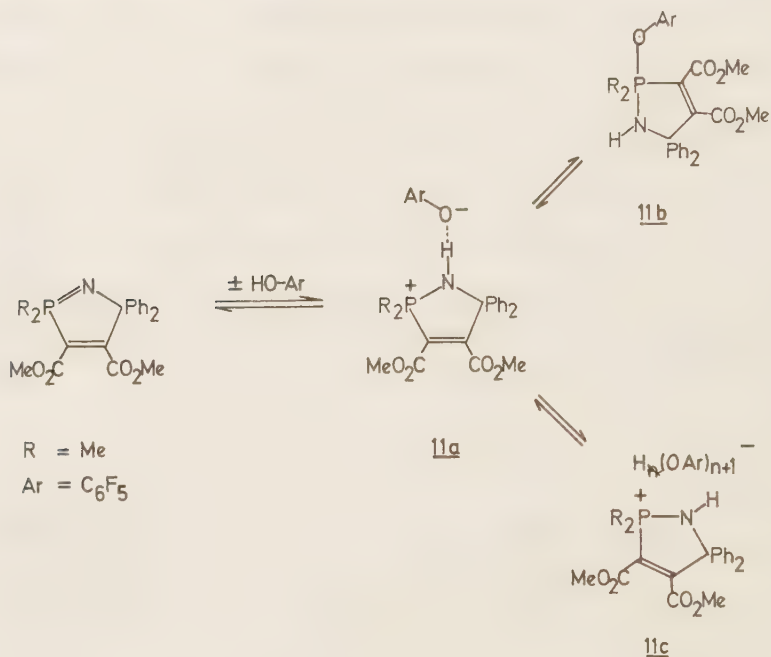
Auch die ohnedies bei tiefem Feld liegende Verschiebung von 11 geht bei Zugabe von weiteren 3 Äquivalenten Pentafluorphenol unter Entfärbung der Lösung auf - 68 zurück - ein Wert, der noch bei tieferem Feld als der des Azaphosphols Ia liegt.

Für die tetrakoordinierten Gleichgewichtspartner sind bei Ia -54 ppm (unprotoniert) bis -66 ppm (protoniert) anzusetzen, bei Ib -47 ppm (unprotoniert) bis -51 ppm (protoniert). Die Werte der protonierten Azaphosphole stammen aus den Umsetzungen von Ia mit Trifluoressigsäure bzw. Ib mit HCl , die zu farblosen Azaphospholiumsalzen führen:



Der von 11 erreichte Wert entspricht offensichtlich dem Azaphospholiumion. Das am Äquivalenzpunkt vorliegende Gleichgewicht 11a $\rightleftharpoons$ 11b (aus den Verschiebungen errechnet sich ein etwa 30%iger Anteil des Addukts 11b) verschiebt sich in überschüssigem Phenol fast vollständig auf die Seite von 11c, indem das Phenolation über Wasserstoffbrücken zu einem komplexen Anion ge-

bunden wird. Im gleichen Sinne sind die Tieffeldverschiebungen der Addukte 9, 10 und 12 bei größerem Phenolüberschuß zu verstehen. (Diagramm 1).



Vergleichbare ionische Alkoholaddukte (mit n bis zu 3) von Tetramethylalkoxyphosphoranen konnten H.Schmidbaur und H.Stühler¹¹² isolieren.

Das Gleichgewicht Azaphosphol $\rightleftharpoons$ Azaphospholiumion wird von den Substituenten des Phosphors ($\text{Ph} > \text{Me}^+$) und dem Arylrest ($\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3 > \text{C}_6\text{H}_4\text{Me} > \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2, \text{C}_6\text{F}_5$) bestimmt und sollte nur bei p-Nitro-

⁺ Nach Messungen im Arbeitskreis von R.A.Shaw¹¹⁴ nimmt die Basizität vom Dimethylazaphosphol Ia zum Diphenylazaphosphol Ib wie erwartet ab.

phenol und Pentafluorphenol stärker auf der Seite der protonierten Form liegen. Da aber die ^{31}P -Verschiebungen nur relativ wenig voneinander abweichen, lassen sich doch die Gleichgewichtsanteile der Addukte mit δ^5 -Phosphor aus den am Äquivalenzpunkt beobachteten $\delta^{31}\text{P}$ -Werten berechnen (vgl. Tab.2).

Struktur im festen Zustand

Nach den IR-Spektren, die relativ scharfe ν NH-Banden bei etwa 3400 cm^{-1} aufweisen, liegen die Kresoladdukte 9, 15 und sicher auch 10 und 12 im Kristallgitter als 1.2-Addukte mit pentakoordiniertem Phosphor vor, während das Pentafluorphenoladdukt 11 als ionisches Azaphospholiumion 11a anzusprechen ist. Sein IR-Spektrum unterscheidet sich charakteristisch von denen der kovalenten Addukte durch breite, unstrukturierte Banden zwischen $2300\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$, die auf eine wasserstoffbrückenverknüpfte Anlagerung des Phenolat-Anions hinweisen.

B 2.1.3. Zusammenfassende Diskussion der Alkoholaddition

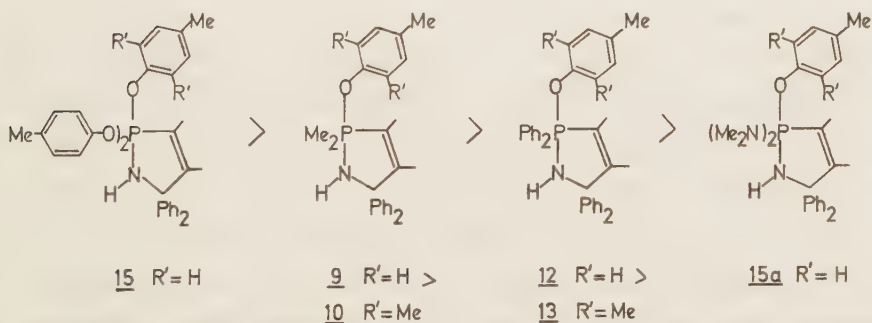
Wie am Anfang dieses Kapitels erwähnt, treten Alkohole mit acyclischen Phosphiniminen nicht in Reaktion. Die N-Basizität reicht für eine Protonenübertragung nicht aus, wenn nicht gleichzeitig das basische Alkoholation zur Pentakoordination des Phosphors aufgenommen wird. Diese Koordinationserhöhung wird durch den Fünfringeinbau der $\text{—}\overset{\textstyle |}{\underset{\textstyle |}{\text{P}}}=\text{N—}$ Bindung erleichtert. Die Addition von Alkoholen ist jedoch auch dann nur innerhalb eines relativ schmalen Bereichs möglich, der durch die Acidität der Alkohole, deren Raumerfüllung und die Basizität der Phosphinimine (bzw. die Akzeptoreigenschaften des Phosphors) begrenzt wird.

Mit aliphatischen Alkoholen geringer Acidität liegen die Additions-gleichgewichte weitgehend auf der Seite des σ^5 -Phosphors. Mit den Azaphospholen Ia (R = Me) und Ib (R = Ph) bilden sich kovalente, in Lösung bei 48°C kaum dissoziierte Addukte, wenn auch ein rascher Austausch der Alkoholmoleküle spektroskopisch nachzuweisen ist. Vergleichbare, in Lösung ebenfalls dissoziierte Alkoholaddukte erhielten H.Schmidbaur und H.Stühler¹¹¹ mit Phosphinmethylenen



deren Bildung (ohne zusätzliche Ringstabilisierung) auf die höhere Basizität des Vlid-Kohlenstoffs zurückzuführen ist.

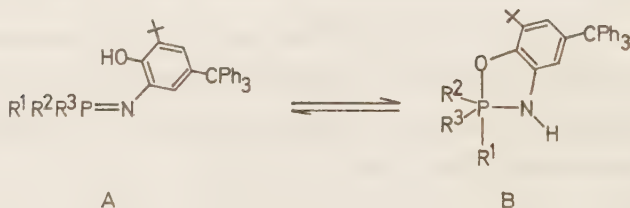
Stark saure Alkohole, wie Trifluorethanol, p-Nitrophenol und Pentafluorphenol protonieren zwar den Azaphosphol-Stickstoff, die geringe Basizität des Alkoholat-Anions genügt jedoch nicht mehr zur Koordination am Phosphor. Eine geringe Gleichgewichtsbeteiligung der Addukte mit pentakovalentem Phosphor ist hier nur noch aus den Lösungsspektren zu entnehmen und auch in festem Zustand wird im Fall des Pentafluorphenoladdukts 11 eine ionische Struktur beobachtet. Die folgende Reihe abnehmender Dissoziationsstabilität zeigt am Beispiel der Addukte mit p-Kresol und 2.4.6-Trimethylphenol, daß die Azaphosphol-Basizität ($Ia > Ib$) für die Gleichgewichtslage entscheidend ist, solange nicht eine deutliche Steigerung (bzw. Minderung) der Akzeptorqualität des Phosphors deren Bedeutung überkompensiert. Für das Tri(kresoxy)-azaphospholin 15 wird ein Stabilitätsmaximum und keine Dissoziation in Lösung mehr gefunden.



Darüber hinaus zeigt sich eine Zunahme der Dissoziation mit steigender Raumerfüllung der Alkohole, die in gleicher Weise auch bei aliphatischen Alkoholen beobachtet wird. Mit tert. Butanol und Di-

phenylazaphosphol 1b ist eine Umsetzung spektroskopisch nicht mehr nachzuweisen. Sterische Gründe sollten auch dafür verantwortlich sein, daß mit Bis(dimethylamino)azaphosphol 1c keine (Methanol, Ethanol) bzw. nur eine geringe (p-Kresol) Gleichgewichtsbeteiligung des Addukts nachzuweisen ist.

Der Einfluß phosphorständiger Liganden auf die Gleichgewichtslage intermolekularer Alkoholadditionen wird durch jüngste Untersuchungen von H.B.Stegmann et al.¹¹⁷ auch für intramolekulare Additions-gleichgewichte bestätigt:

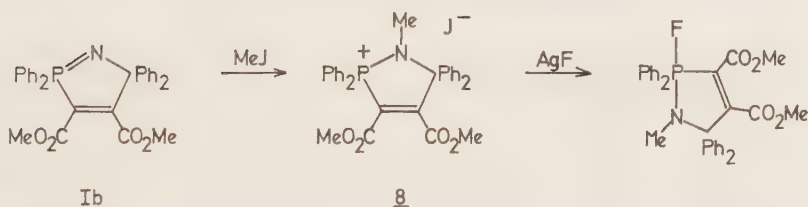


R ¹	R ²	R ³	K(25°C)
Ph	Ph	Ph	0.41
Ph	Ph	Me	2.49
Ph	Ph	Et	0.42
Ph	Et	Et	0.25
Ph	Ph	nC ₃ H ₇	0.31

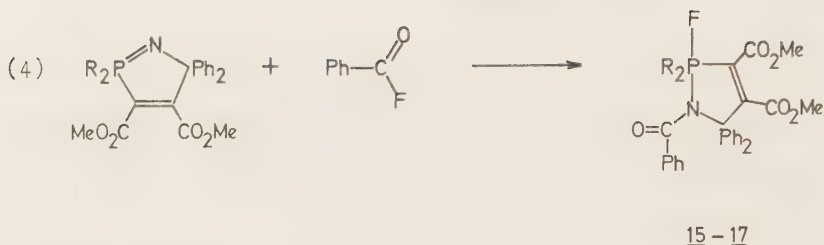
Das Gleichgewicht Hydroxyphenyl-phosphinimin A $\rightleftharpoons$ Benzoxazaphospholin B, das mit R¹=R²=R³=Ph und raumerfüllenden Substituenten (Et, n-C₃H₇) auf der tetrakoordinierten Seite liegt, wird bereits durch Austausch einer Phenylgruppe gegen Methyl deutlich nach rechts verschoben.

B 2.2. Fluorphosphorane durch 1,2-Addition von Benzoylfluorid

Die Umsetzung des Azaphosphols Ib mit MeJ liefert das Phosphoniumjodid 8, das mit Silberfluorid unter Halogenaustausch in ein Phosphoran mit kovalent gebundenem Fluor überführt werden kann⁹³:



Eine Kombination der leichten N-Acylierung, die bei acyclischen Phosphiniminen gut untersucht ist^{23,25,27} (vgl. auch Kap. B 3.5), mit der hohen Koordinationsfähigkeit des kleinen, stark elektronegativen Fluoridions, sollte daher unmittelbar zu Verbindungen mit pentakovalenter Struktur führen und gelingt auch mit Benzoylfluorid und den Azaphospholen Ia-c in glatter Reaktion (Versuche 20-22) 15 und 16 sind farblose, hydrolyseempfindliche, in CHCl₃ oder CH₂Cl₂ gut lösliche Substanzen, während sich 17 sehr rasch zersetzt und nur spektroskopisch gesichert werden konnte.



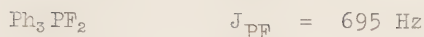
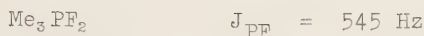
NMR-Spektren und Struktur

Tabelle 3 ^{31}P - und ^{19}F -NMR-Daten der
Fluorphosphorane 15-17 in CDCl_3

Versuch	Verbindung	R	$\delta^{31}\text{P}$	$\delta^{19}\text{F}^{\text{a}}$	JPF [Hz]
20	<u>15</u>	Me	+34.0	+ 7.1	520
21	<u>16</u>	Ph	+58.0	+21.9	725
22	<u>17</u>	Me_2N	+56.2	+12.2	707

a: gegen CFCl_3 als internen Standard.

Die kovalente Struktur der Fluorphosphorane 15-17 folgt eindeutig aus der Hochfeldverschiebung der ^{31}P -NMR-Signale, die durch ^{19}F - ^{31}P -Kopplung dublettiert werden. Die gleiche Kopplung findet sich erwartungsgemäß in den ^{19}F -Spektren. Ihre Größe belegt die aufgrund hoher Apicophilie geforderte axiale Stellung des Fluoratoms, da sie ganz charakteristisch sowohl von der Elektro-negativität der übrigen Liganden als auch der Position im Mole-kül abhängt⁸⁵. Die deutlich größere Kopplung des phenylsubstitu-ierten Addukts 16 findet sich ebenfalls in acyclischen Fluor-phosphoranen -

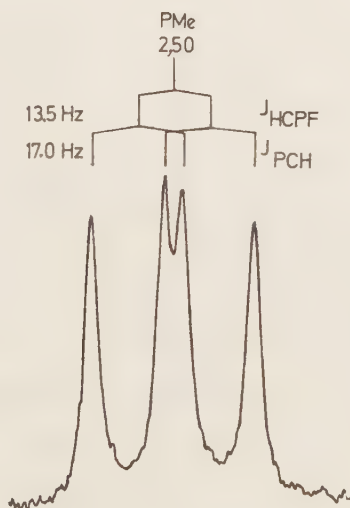


eine Folge der elektronenziehenden Wirkung der Phenylgruppen, die zu einer Erhöhung des s-Anteils der axialen PF-Bindung führt.

Die ^1H -NMR-Spektren von 15 zeigen die geforderte HCPF-Kopplung nur in frischen Proben (vgl. Abb. 1), oder wenn auch Spuren von HF, das durch partielle Hydrolyse entsteht, durch Zusatz von NaF oder Azaphosphol Ia aus der Lösung entfernt werden. Durch HF katalysierte, rasche und reversible Dissoziation des Fluorid-

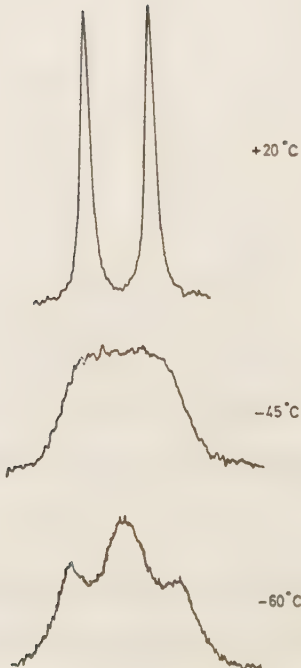
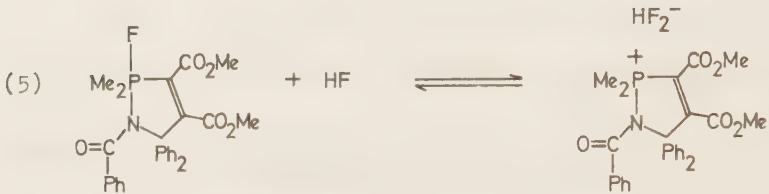
Abb. 1

^1H -Methylsignal von 15 (CDCl_3) bei 20°C in frisch angesetztter Lösung.



ions führt sonst zum Erlöschen der Kopplung. Dies entspricht den Befunden bei $\text{R}_4\text{PF}^{118}$, wo ebenfalls keine PF-Kopplungen gefunden und mit HF sogar ionische Verbindungen $\text{R}_4\text{P}^+ \text{HF}_2^-$ erhalten werden.¹¹⁹

Auch mit einer gealterten (anhydrolysierten) Probe wird bei -60°C der Austausch so stark verlangsamt, daß das erwartete Doppeldublett für die P-Methylgruppen - wenn auch noch stark verbreitert - beobachtet wird. Bei -45°C koaleszieren die Signale und fallen bei Raumtemperatur zu einem Dublett zusammen. (vgl. Abb. 2)



Da im Rahmen des mobilen Dissoziationsgleichgewichts (5) die PC-Bindungen erhalten bleiben, können die Kopplungen J_{PCH} und J_{HCPF} jetzt eindeutig zugeordnet werden.

Abb. 2

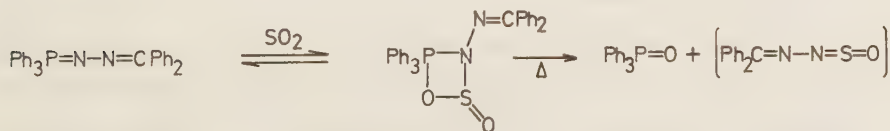
^1H -NMR-Methylsignale von 15 in 0.6 molarer CDCl_3 -Lösung in Gegenwart von Spuren HF

B 3. [2+2]-Cycloadditionen¹²⁰

B 3.1. Zum Mechanismus der [2+2]-Cycloaddition

Die Reaktion acyclischer Phosphinimine mit Carbonylverbindungen zu Phosphinoxiden und Schiffbasen (vgl.B. 1.) wurde mehrfach mechanistisch untersucht¹²¹⁻¹²³. Auf die enge Verwandtschaft zur 'Wittig-Reaktion' der Phosphinmethylen wurde hingewiesen, ohne daß die kinetischen Studien zu einer Klärung oder auch nur einheitlichen Interpretation des Reaktionsverlaufs geführt hätten. Ein Grund dafür mag sein, daß Zwischenstufen der 'Staudinger-Reaktion' bisher nicht isoliert werden konnten oder wieder in Vergessenheit gerieten.

So beobachteten H.Staudinger und W.Braunholtz¹²⁴ bei der Reaktion von Triphenylphosphin-benzophenonazin mit SO₂ die Bildung eines Addukts, das bei vorsichtigem Erwärmen wieder in die Ausgangskomponenten zerfällt, bei höherer Temperatur aber die übliche Spaltung zum Phosphinoxid eingeht. Die Struktur des Addukts wird zwar nicht weiter belegt oder diskutiert, aber immerhin bereits 1921 als pentakoordinierte Verbindung formuliert - lange also, bevor für Wittig-Reaktionen eine Vierringbildung als Zwischenstufe (nicht als Übergangszustand) in Erwägung gezogen wurde.



Die Reversibilität des 1.Reaktionsschrittes entspricht ganz der 1.Stufe der 'Wittig-Reaktion', wo ebenfalls in geeigneten Fällen die Reversibilität durch Konkurrenzexperimente aufgezeigt wur-

de¹²⁵⁻¹²⁶. Nach wie vor ungeklärt ist jedoch auch dort, ob der Bildung der pentakoordinierten Oxaphosphetane eine Betain-Zwischenstufe vorgelagert ist, oder ob ein Mehrzentrenprozeß unmittelbar zum Addukt führt¹²⁷. Auch jüngste Untersuchungen von M.Schlosser¹²⁷ zeigen nur, daß der zum kovalenten Addukt führende Übergangszustand laut Hammet-Reaktionskonstante noch recht polar sein muß. Darüber hinaus werden alle mechanistischen Möglichkeiten offengelassen: von der synchronen ($\pi 2s + \pi 2a$)-Orbitalüberlappung bis hin zur nichtperizyklischen, polaren syn-Addition eines vollständig $d\pi-p\pi$ -entkoppelten Ylids. Erstaunlicherweise wurden bisher mehr oder weniger mobile Gleichgewichte zwischen Phosphoran und Zwitterion überhaupt nicht in eine Diskussion einbezogen, obwohl hier die ³¹P-Kernresonanz durch Wechsel der Lösungsmittelpolarität wertvolle Aufschlüsse geben könnte.

P.Frøyen bevorzugt in einer kinetischen Studie über Phosphinimine¹²¹ auf Grund der negativen Reaktionsentropie einen Synchronmechanismus und übersieht dabei, daß dies keine hinreichende Voraussetzung für eine Einstufenreaktion darstellt, da zweistufige Reaktionen im gleichen Entropiebereich liegen können¹²⁸.

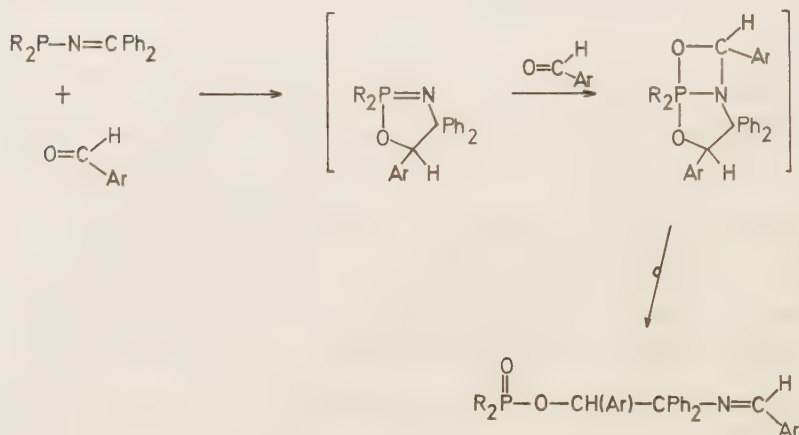
R.Gompper hat darauf hingewiesen, daß nahezu alle experimentellen Kriterien, die in der Regel zur Unterscheidung von Ein- und Zweistufenprozessen herangezogen werden, wie Stereospezifität, Substituenteneffekte, Lösungsmiteleinfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit und Aktivierungsparameter dafür nur in Sonderfällen brauchbar sind und letztlich allein die Isolierung oder spektroskopische Beobachtung von Zwischenstufen eine verlässliche mechanistische Interpretation erlaubt.

Für die [2+2]-Cycloaddition der Fünfring-Phosphinimine stellte sich damit sowohl eine präparative, als auch mechanistische Ziel-

setzung, da man spektroskopisch nachweisbare oder womöglich isolierbare dipolare Zwischenstufen als Beleg einer polaren Zweistufen-Cycloaddition vor allem dann erwarten durfte, wenn die auftretenden Ladungen durch Substituenten ausreichend stabilisiert werden konnten - d.h. bei Cycloadditionen der Phosphinimine mit Heterocumulenen wie Isocyanaten, Isothiocyanaten, Ketenen, Carbodiimiden, CS_2 , CO_2 oder SO_2 .

B 3.2. Umsetzungen mit Aldehyden

Methylenaminophosphine reagieren mit Aldehyden im Verhältnis 1:2⁹³. Die dabei intermediär gebildeten Fünfring-Phosphinimine setzen sich mit dem zweiten Molekül Aldehyd unter formaler 'Wittig-Reaktion' und Ringöffnung zu Phosphaten bzw. tertiären Phosphinoxiden um, obwohl für die zweifellos durchlaufene penta-kordinierte Stufe mit zwei axial angeordneten Atomen hoher Apicophilie (vgl. Kap. A 4.) eine erhöhte Stabilität erwartet werden durfte:



Es war daher nicht überraschend, daß auch mit 1.2-Azaphospholen selbst mit Chloral, p-Nitrobenzaldehyd oder Pentafluorbenzaldehyd keine [2+2]-Cycloaddukte gefaßt werden konnten. Werden Chloral oder p-Nitrobenzaldehyd mit Dimethyl- oder Diphenylazaphosphol bei Raumtemperatur im Molverhältnis 1:1 umgesetzt, beobachtet man eine rasche Entfärbung der gelben Reaktionslösung und isoliert in allen

Fällen farblose Kristalle von auffallender thermischer Stabilität. ^{31}P -, ^1H - und IR-Spektren belegen einen der vorstehenden 'Quasi-Wittig-Reaktion' analogen Reaktionsverlauf:

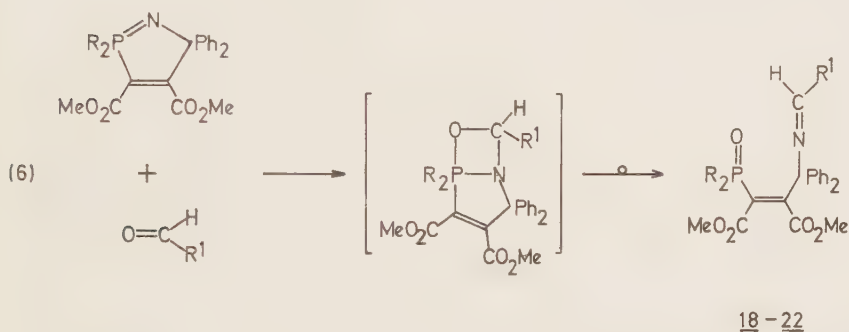


Tabelle 4 ^{31}P -, ^1H - und IR-Daten (νCN , νCO)
der Aldimin-phosphin oxide 18-22

R	Ph	Ph	Ph	Me	Me
R ¹	CCl_3	$p\text{-C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$	C_6F_5 ^b	CCl_3	$p\text{-C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$
Verbindung	<u>18</u>	<u>19</u>	<u>20</u>	<u>21</u>	<u>22</u>
Versuch	24	25	23	26	27
$\delta^{31}\text{P}$	-21.7 ^a	-24.3	-23.3	-31.6	-30.7
^1H ^d	δPMe			1.38(d)	1.37(d)
	δOMe^1	3.15	3.11	3.45	3.36
	δOMe^2	3.43	3.30	3.80	3.81
	JPCH			13.4	13.5
$\nu\text{C=N}$	1670	1646		c	1644
IR $\nu\text{C=O}^1$	1720	1728		1715	1720
(cm^{-1}) $\nu\text{C=O}^2$	1736	1737		1732	1732

a: $\delta^{31}\text{P}$ (Benzol): -20.0 b: nicht isoliert c: nicht eindeutig zuzuordnen d: Das Azomethin-Proton wird durch die Multipletts der Phenylgruppen verdeckt.

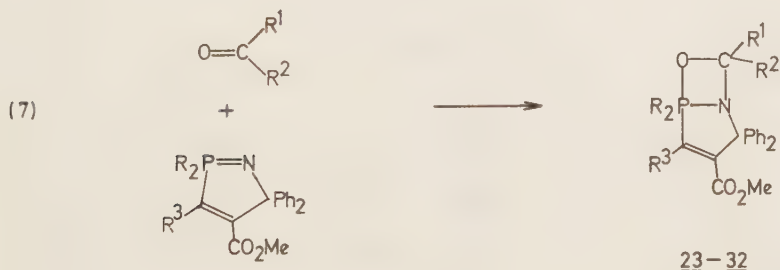
Die ausgeprägte Hochfeldverschiebung der ^{31}P -NMR-Signale bei Änderung der phosphorständigen Substituenten R von Me zu Ph kann dahingehend interpretiert werden, daß in Analogie zu Phosphoniumsalzen¹²⁹ Phenylgruppen die Elektronendichte am Phosphor erhöhen können (+M-Effekt). Im übrigen stimmen die Verschiebungen gut mit denen vergleichbarer Ketiminphosphinoxide (vgl. Kap. B. 3.3.7) und tertiärer Phosphinoxide⁹³ überein. Die ^1H -NMR-Spektren belegen die Bildung von 1:1 Addukten und zeigen durch die Äquivalenz der Methylsignale von 21 und 22, daß die für pentakovalente Adduktbildung geforderte Asymmetrie im Zuge der Cycloreversion aufgehoben wird.

Belegt wird die Struktur der Verbindungen darüber hinaus durch die IR-Spektren von 18, 19 und 22. Neben den beiden Ester-carbonylschwingungen beobachtet man eine intensive Bande zwischen 1645- und 1670 cm^{-1} , die einer C=N-Valenzschwingung zugeordnet wird¹³⁰.

B 3.3. [2+2]-Cycloadditionen mit Ketonen

3.3.1 ^{31}P - und ^1H -NMR-Spektren

Aus der Umsetzung von $1.2\lambda^5$ -Azaphospholen wie Ia und Ib mit Aceton, Trifluoracetophenon, Tri- und Hexafluoraceton erhält man farblose, kristalline Verbindungen, die sich analytisch, spektroskopisch und durch die massenspektroskopische und osmometrische Molmassebestimmung als 1:1 Addukte erweisen. Die ^{31}P -NMR-Spektren dieser Substanzen unterscheiden sich jedoch deutlich von den in Kap. B 3.2 beschriebenen, acyclischen 'Wittig-Produkten' und belegen die bicyclische Struktur mit kondensiertem $1.3.2\lambda^5$ -Oxazaphosphet- und $1.2\lambda^5$ -Azaphospholring durch die für pentakoordinierten Phosphor charakteristische Hochfeldverschiebung. (Tab. 5)

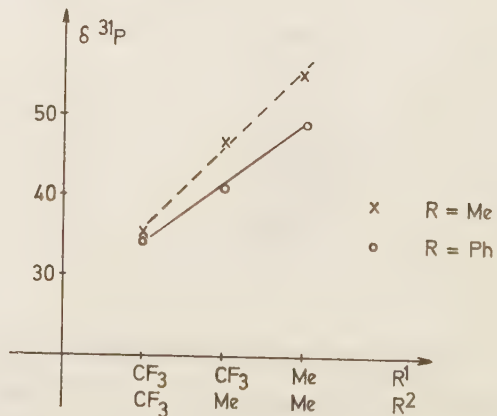
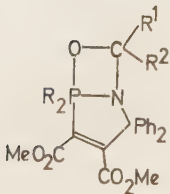


$\delta^{31}\text{P}$ rückt mit jeder CF_3 -Gruppe deutlich und gleichmäßig zu tieferem Feld (Diagramm 2) und weist damit auf eine von 26 zu 23 und von 30 zu 27 zunehmende Polarität der PO-Bindung hin.

Tabelle 5 ^{31}P -NMR-Daten der [1.3.2 λ^5]oxazaphospheto-
[3.2:a][1.2 λ^5]azaphosphole 23-32 in CDCl_3 (DMSO)

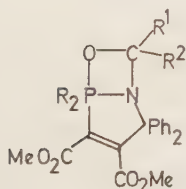
Versuch	Verbindung	R	R ¹	R ²	R ³	$\delta^{31}\text{P}$
28	<u>23</u>	Me	CF_3	CF_3	CO_2Me	+35.1 (+34.0)
31	<u>24</u>	Me	CF_3	Me	CO_2Me	+46.6 (+44.6)
32	<u>25</u>	Me	CF_3	Ph	CO_2Me	+46.6
33	<u>26</u>	Me	Me	Me	CO_2Me	+55.4
29	<u>27</u>	Ph	CF_3	CF_3	CO_2Me	+34.9
34	<u>28</u>	Ph	CF_3	Me	CO_2Me	+41.2
35	<u>29</u>	Ph	CF_3	Ph	CO_2Me	+43.2
36	<u>30</u>	Ph	Me	Me	CO_2Me	+49.3
30	<u>31</u>	Ph	CF_3	CF_3	H	+41.0
37	<u>32</u>	Ph	CF_3	Me	H	+48.2

Diagramm 2

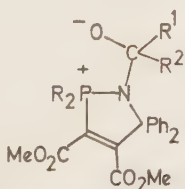


Die Tieffeldverschiebung der phenylsubstituierten Cycloaddukte gegenüber den Methylderivaten 23-26 darf dagegen nicht als entschirmender Einfluß der Phenylgruppen gedeutet werden. Die Ver-

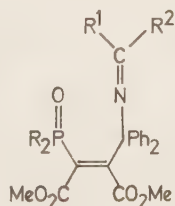
schiebungsdifferenz zwischen methyl- und phenylsubstituierten Phosphoranen hängt entscheidend von der Elektronegativität aller am Phosphor gebundenen Liganden ab und kehrt sich in vielen Fällen sogar um¹⁴⁹. Für die isomere, zwitterionische Struktur B sollte man eine Tieffeldverschiebung der ³¹P-Signale von -66 bis -76 Einheiten erwarten (vgl.Kap.B 3.5.). Die geringe Beeinflussung der ³¹P-Verschiebung von 23 und 24 (vgl.Tab. 5) bei Änderung der Lösungsmittelpolarität zeigt, daß auch ein rasches Gleichgewicht zwischen pentakovalenter Form A und Betainform B sicher weitgehend auf der kovalenten Seite liegt. Die ³¹P-Verschiebung müßte nämlich im Falle eines raschen Austauschprozesses einen Mittelwert entsprechend dem Molenbruch der Komponenten A und B repräsentieren und daher bei einer Stabilisierung der Betainstruktur und damit Erhöhung der Population von B im polaren DMSO zu tieferem Feld verschoben werden¹³¹.



A



B



C

Neben der Verschiebung der ³¹P-Kernresonanzsignale kann auch mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektren eindeutig zwischen dem Cycloaddukt A (bzw.B) und dem ringgeöffneten 'Wittig-Produkt' C unterschieden werden, da die P-Methylsignale von 24 und 25 (vgl.Abb.3) infolge der Chiralität des ursprünglichen Carbonylkohlenstoffs nicht mehr

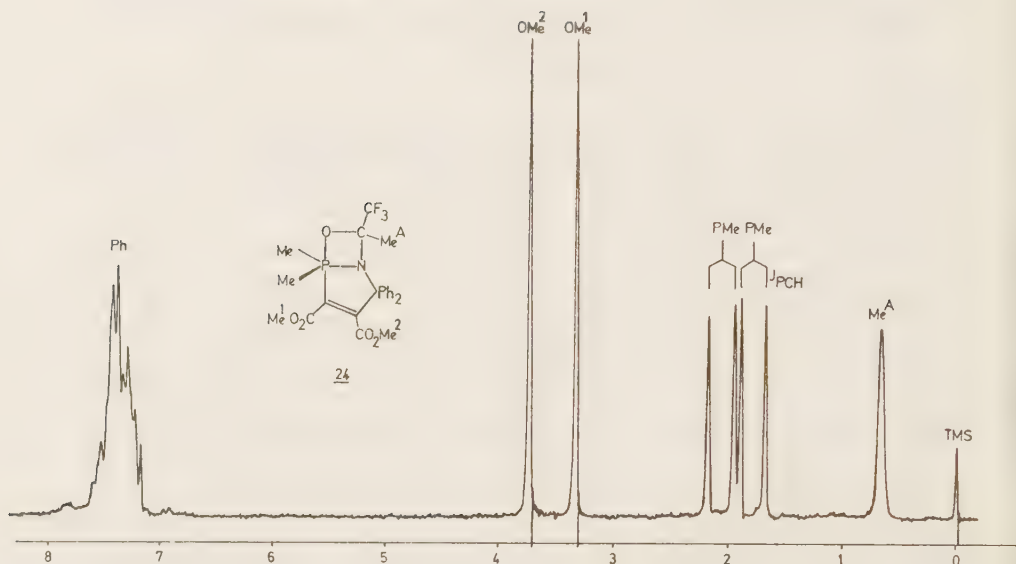


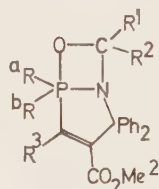
Abb. 3 ^1H -NMR-Spektrum von 24 in CDCl_3 bei 60 MHz

äquivalent sind und zwei Signale mit Verschiebungsdifferenzen von 0.30 ppm (24) und 0.07 ppm (25) liefern. Die Diastereotopie der Methylprotonen wäre aber bei acyclischer Struktur C aufgehoben. Außerdem ist die Verschiebung der Carbonyl-Methylgruppe (Me^A in Abb. 3) in 24, 28 und 32, deren Kopplung mit den benachbarten Fluoratomen nur mehr als Signalverbreiterung zu erkennen ist, für Verbindungen der Strukturalternative C nicht charakteristisch (vgl. Seite 69) und nur mit einer Methylgruppe zu vereinbaren, die an sp^3 -hybridisierten Kohlenstoff gebunden ist.

Die Gleichgewichtsbeteiligung einer Betainform B läßt sich dagegen ^1H -NMR-spektroskopisch nicht völlig ausschließen, wenn auch

die Signallagen der P-Methylgruppen in 23-26 (vgl. Tabelle 6) deutlich von den weitaus stärker entschirmten Methylgruppen in Azaphospholiumsalzen wie 62 (δ PMe = 3.09, vgl. Seite 106) abgesetzt sind. Hier zeigt sich einmal mehr die Bedeutung der ^{31}P -Kernresonanz, da die größeren Verschiebungsdifferenzen weitaus empfindlichere Sonden der elektronischen Umgebung des Phosphors darstellen. In der folgenden Tabelle sind die ^1H -NMR-Daten der neuen Cycloaddukte zusammengestellt.

Tabelle 6 ^1H -NMR-Daten von 23-32
in CDCl_3 bei 60 MHz



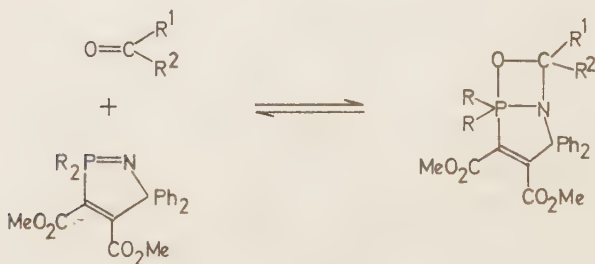
R	R ¹	R ²	R ³	δPMe^a	δPMe^b	δMe	δOMe^1	δOMe^2	$^2J_{\text{PH}}^a$	$^2J_{\text{PH}}^b$
<u>23</u>	Me	CF_3	CF_3	CO_2Me^1	2.04(d)		3.30	3.75	12.8	
<u>24</u>	Me	CF_3	Me	CO_2Me^1	1.78(d)	2.08(d)	0.67	3.33	3.75	12.9 13.4
<u>25</u>	Me	CF_3	Ph	CO_2Me^1	2.06(d)	2.13(d)		3.31	3.72	12.9 13.0
<u>26</u>	Me	Me	Me	CO_2Me^1	1.88(d)		0.92	3.43	3.79	13.0
<u>27</u>	Ph	CF_3	CF_3	CO_2Me^1				3.22	3.38	
<u>28</u>	Ph	CF_3	Me	CO_2Me^1			0.83	3.23	3.37	
<u>29</u>	Ph	CF_3	Ph	CO_2Me^1				3.27	3.44	
<u>30</u>	Ph	Me	Me	CO_2Me^1			0.99	3.27	3.45	
<u>31</u>	Ph	CF_3	CF_3	H^c				3.47		
<u>32</u>	Ph	CF_3	Me	H^c			0.86	3.55		

a,b: Die Stellung bezüglich R¹ und R² ist willkürlich.

c : Das olefinische Proton wird durch das Multiplett der Phenylgruppe verdeckt (vgl. das ^1H -NMR-Spektrum des Thermolyseprodukts 35, Seite 69).

3.3.2 Dissoziation in Lösung

Ein Teil der Cycloaddukte zerfällt in Lösung im Rahmen eines NMR-spektroskopisch wenig mobilen Dissoziationsgleichgewichts wieder in die Additionskomponenten, erkennbar am Auftreten der gelben Farbe der Azaphosphole und den Signalen der Gleichgewichtspartner mit konzentrations- und temperaturabhängiger Intensität im ^1H -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektrum. Verdünnung und Temperaturerhöhung verstärken die Dissoziation. (Versuche 38-42)



Ein ebenfalls denkbares, immobiles Gleichgewicht zwischen dipolarer- und pentakovalenter Form ist auszuschließen (zumindest in NMR-spektroskopisch relevanten Konzentrationen), da dieses zwar durch den Wechsel der Lösungsmittelpolarität, nicht aber durch Konzentrationsänderung verschoben würde. Außerdem entsprechen die ^{31}P -Tiefeldsignale genau denjenigen der freien Azaphosphole und entsprechen nicht den Erwartungswerten für ionische Struktur.

3.3.3 Darstellung der Oxazaphospheto[3.2:a][1.2λ⁵]
azaphosphole 23-32.

Bei einem Dissoziationsgleichgewicht, das womöglich weitgehend auf der Seite der Ausgangskomponenten liegt, ist die Isolierung durch Wahl eines Lösungsmittels möglich, in dem die Addukte schwerer löslich sind als die Edukte. Im Fall der Verbindungen 23-32 kommt man durch Zugabe von n-Pentan zu konzentrierten Lösungen der Reaktionspartner in CHCl₃ zum Ziel, selbst wenn die Substanzen bei Raumtemperatur nahezu vollständig dissoziiert sind. (wie z.B. 30) Im Zuge der Kristallisation entfärben sich die Lösungen völlig und man erhält die ersten stabilen [2+2]-Cycloaddukte von monomer existenzfähigen, cyclischen Phosphinimininen in hohen Ausbeuten⁺. (Versuche 28-37).

3.3.4 ¹H-NMR-spektroskopische Ermittlung der Gleichgewichtslage.

Eine quantitative Aussage über die Lage der vorstehend angesprochenen Dissoziationsgleichgewichte, d.h. auch eine Ermittlung der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten, war aus experimentellen Gründen mit Hilfe der ³¹P- und ¹⁹F-NMR-Spektroskopie nicht möglich. Im ¹H-NMR-Spektrum sind die Signale der Gleichgewichtspartner jedoch zumeist ausreichend getrennt, so daß die Gleichgewichtslage durch Integration geeigneter Signalflächen bestimmt werden kann. Eine Auswahl charakteristischer ¹H-NMR-Spektren zeigen die Abbildungen 4 und 5.

⁺ Auch die bei der Addition von Hexafluoraceton an Amino- und Isocyanatophosphane im Verhältnis 2:1 erhaltenen Phosphorane werden als Cycloaddukte von Phosphinimin-Zwischenstufen aufgefaßt¹³².

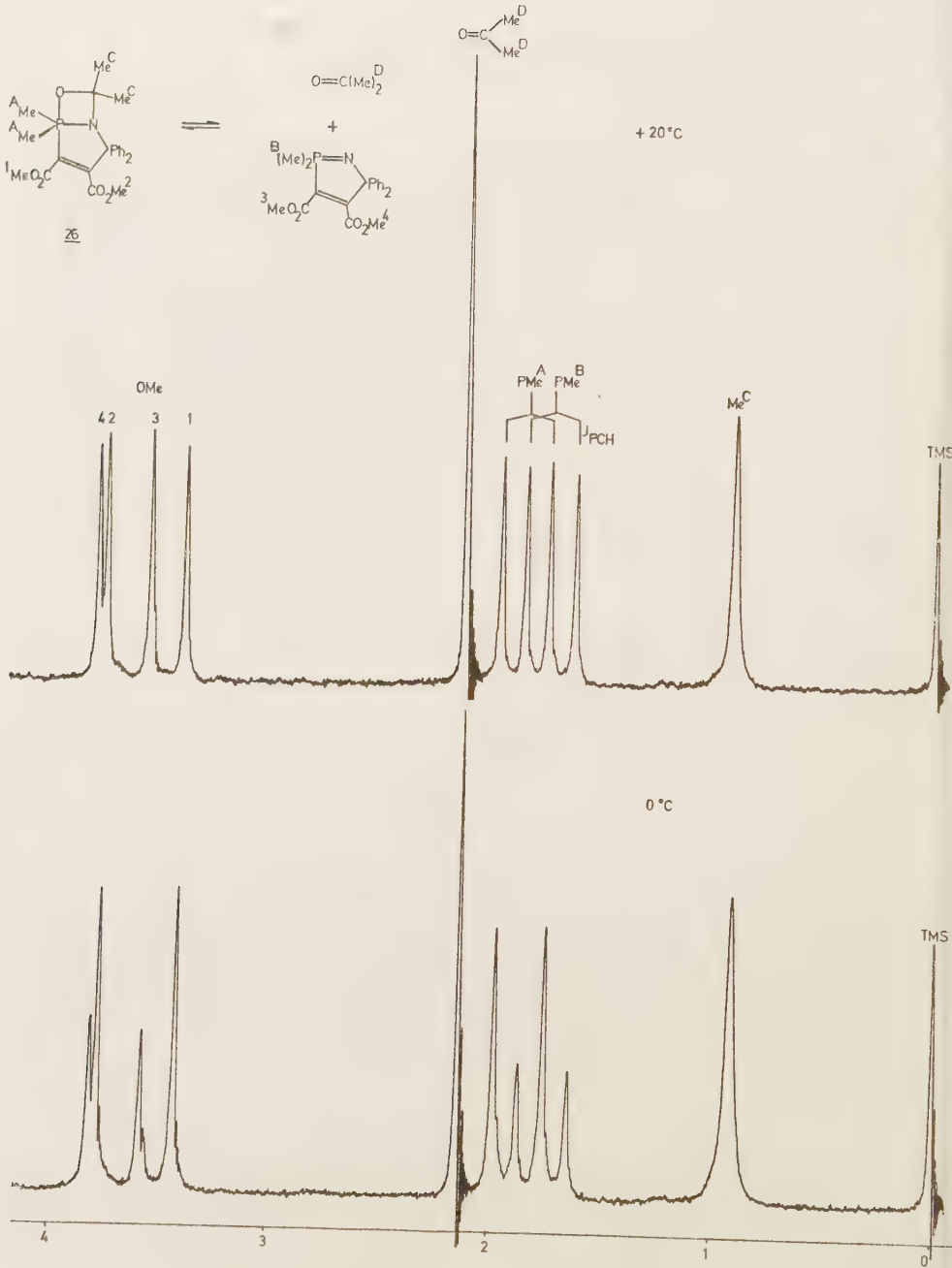


Abb. 4 ¹H-NMR-Spektrum von **26** in 0.72 m CDCl₃-Lösung bei 0°C und 20°C (60 MHz).

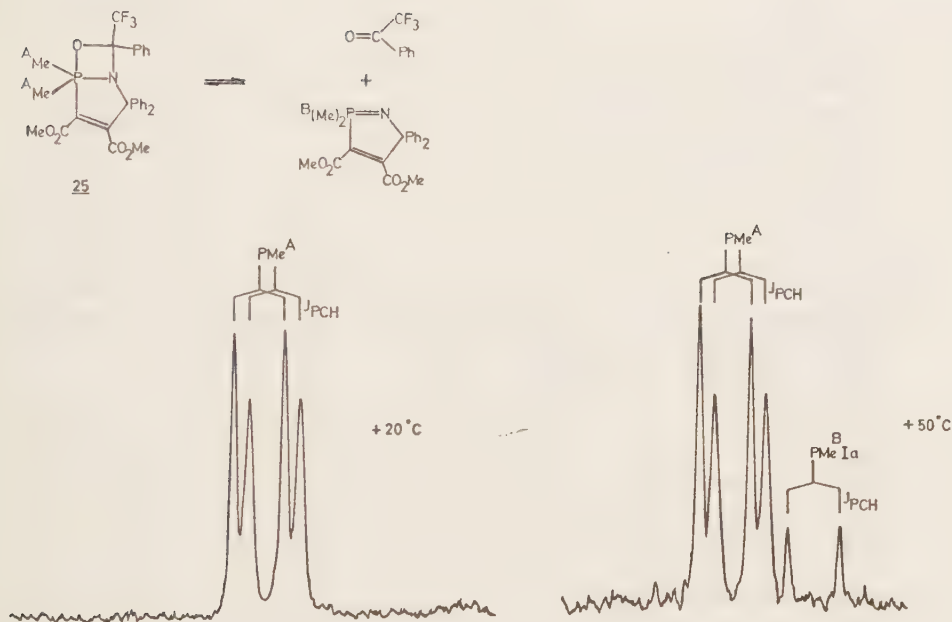


Abb. 5 ¹H-NMR-Spektrum von 25 in 0.60 m CDCl₃-Lösung

Auf eine Ermittlung der Gleichgewichtskonstanten mußte jedoch mit Ausnahme von 26 verzichtet werden, da entweder eine bei 60-65°C einsetzende Umlagerung (vgl. Kap. B 3.3.7.), zu geringe Dissoziation (wie bei 25 und 28) bzw. Adduktbildung (30), geringe Verschiebungsdifferenzen oder Linienverbreiterung bei tiefer Temperatur (29 und 30) zu ungenauer Flächenbestimmung führten oder nur wenige Meßpunkte zuließen. (25, 28-30) In Tabelle 7 und Diagramm 3 sind die Ergebnisse der Gleichgewichtsmessungen zusammengefaßt:

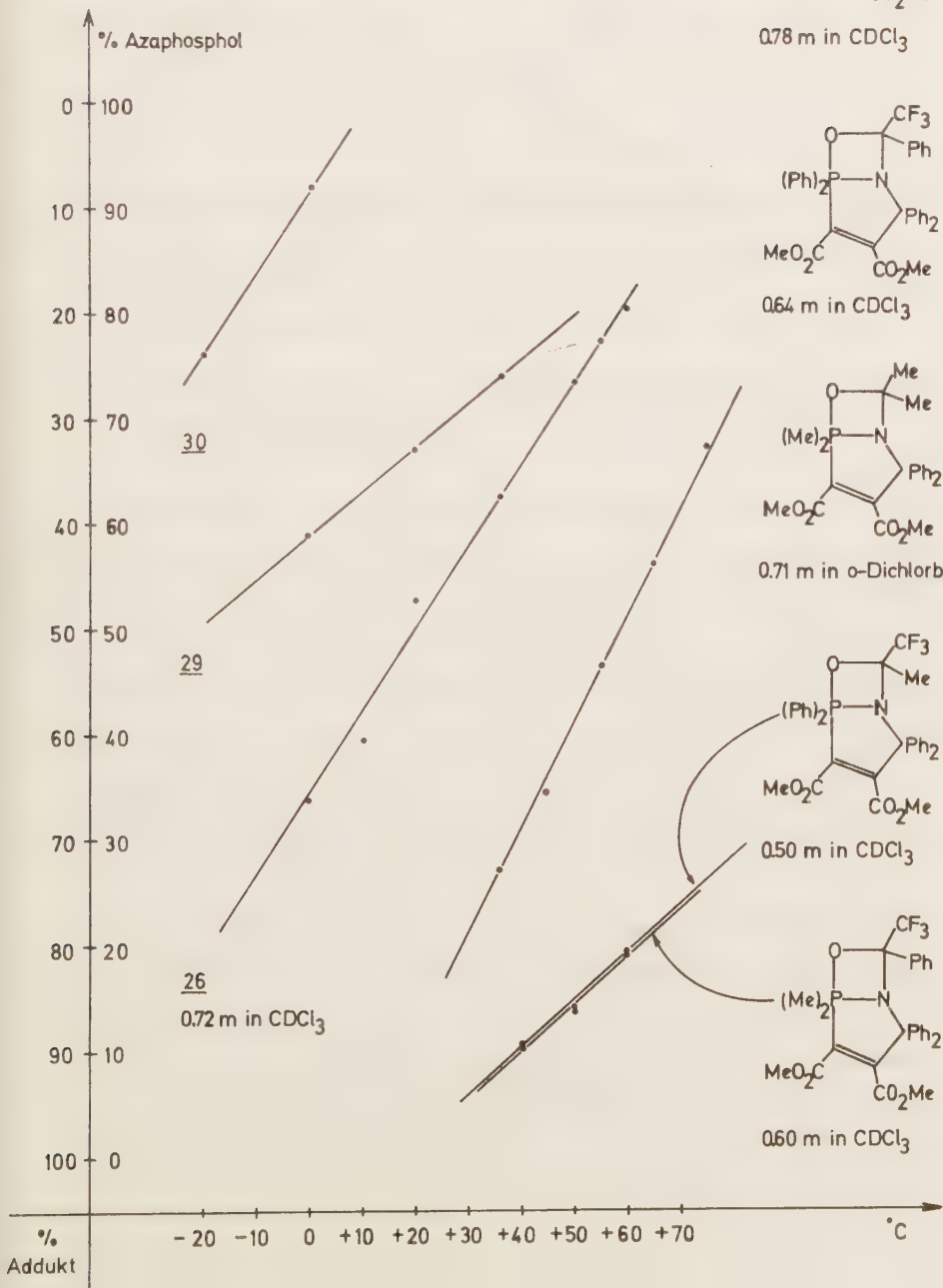
Tabelle 7

Dissoziierter Anteil Q der
Cycloaddukte 23-32 in
CDCl₃-Lösungen

R	R ¹	R ²	R ³	Konz. (mol l ⁻¹)	Q [%] bei T [°C] =				
					-20	0	+20	+40	+60
<u>23</u> ^a	Me	CF ₃	CF ₃	CO ₂ Me	0.64			-	
<u>24</u> ^a	Me	CF ₃	Me	CO ₂ Me	0.65			-	
<u>25</u>	Me	CF ₃	Ph	CO ₂ Me	0.60		1 ^b	10	19
<u>26</u>	Me	Me	Me	CO ₂ Me	0.72	18	34	53	65 80
<u>27</u> ^a	Ph	CF ₃	CF ₃	CO ₂ Me	0.65			-	
<u>28</u>	Ph	CF ₃	Me	CO ₂ Me	0.73		2 ^b	11	19
<u>29</u>	Ph	CF ₃	Ph	CO ₂ Me	0.64	50 ^b	59	67	75 84
<u>30</u>	Ph	Me	Me	CO ₂ Me	0.78	76	92		
<u>31</u> ^a	Ph	CF ₃	CF ₃	H	0.75			-	
<u>32</u> ^a	Ph	CF ₃	Me	H	0,66			-	

- a: spektroskopisch bei 40°C keine Dissoziation erkennbar;
b: durch Extrapolation aus Diagramm 3 erhaltene Werte;
c: Gleichgewichtseinstellung bei 25 (40°C/5 min.);
26 (20°C/2 min.); 28 (40°C/2 min.); 29 (20°C/30 min.);
30 (20°C/20 min.).

Diagramm 3



Aus den ^1H -NMR-Spektren von 26 in 0.72 m CDCl_3 - oder 0.71 m o-Dichlorbenzollösung konnten die Gleichgewichtskonzentrationen aller Reaktionspartner mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden (NMR-Versuche 39 a,b). Auffallend ist die ausgeprägte Stabilisierung des Addukts um etwa 4.5 kcal/mol in o-Dichlorbenzol (vgl. Diagramm 3), die wohl nur mit einer besseren Solvation der Addukt-moleküle zu verstehen ist. Die temperaturabhängigen Gleichgewichtskonstanten K (Tabelle 8) ergeben eine Reaktionsenthalpie von - 10.0 kcal/mol für CDCl_3 , für o-Dichlorbenzol eine von - 14,5 kcal/mol.

Tabelle 8 Gleichgewichtskonstanten K von 26 in 0.72 m CDCl_3 - bzw. 0.71 m o-Dichlorbenzollösung

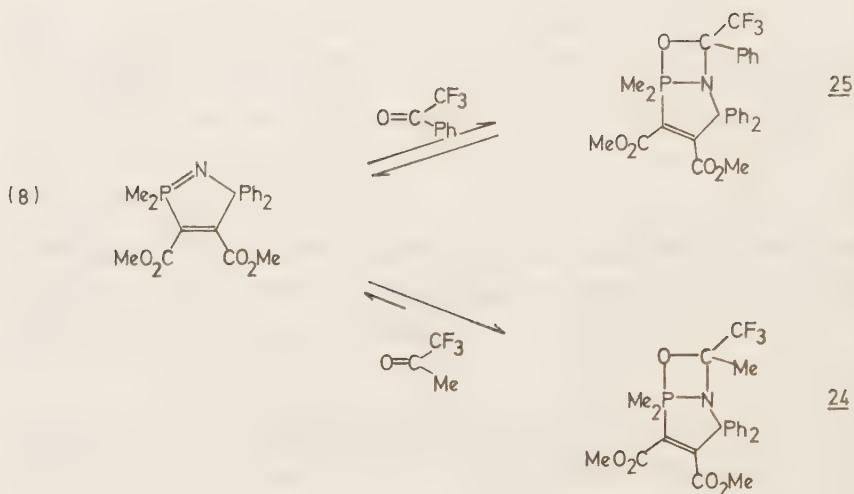
$^{\circ}\text{C}$	0	10	20	36	45	50	55	60	65	70	75
(CDCl_3)	8.10	5.35	3.27	1.28	-	0.67	0.52	0.41	-	-	-
o-Dichlorbenzol	-	-	-	15.64	8.16	-	3.65		2.00	-	1.05

3.3.5. Abhängigkeit der Dissoziation von den Substituenten des Ketons und des Azaphosphol-Phosphors.

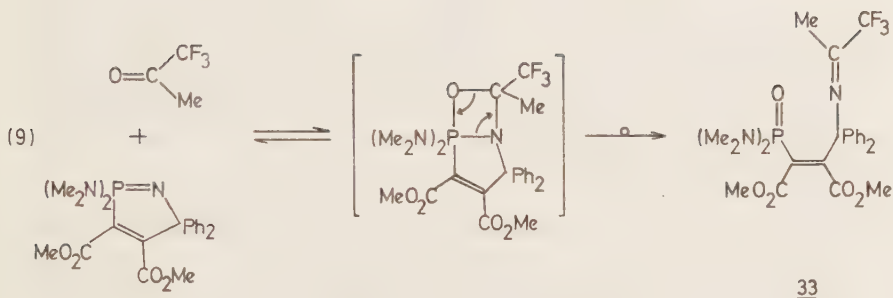
Die Gleichgewichtslagen der Verbindungen 23-32 lassen erkennen, daß deren Reversionsstabilität überwiegend von der Akzeptorqualität des Ketons und der Donorqualität des Fünfring-phosphazens bestimmt wird. Innerhalb der Gruppen 23-26 und 27-30 nimmt daher die Stabilität der Addukte in Lösung in der Reihe



d.h. mit fallender Substitution der Ketone durch Trifluormethylgruppen ab. Das Addukt geringster Stabilität (30) ist in 0.7 m Lösung bei Raumtemperatur vollständig dissoziiert und gibt auch bei trockenem Erwärmen auf 70-80°C im Vakuum ebenso wie 26 das gebundene Aceton wieder vollständig ab (Versuche 43-44). Die Stabilitätszunahme beim Übergang von Aceton zu Hexafluoraceton als Additionskomponente geht auf eine Verstärkung der neugebildeten NC-Bindung zurück. Mit einer Verminderung der Carbonylelektrophilie durch eine Phenylgruppe ist die etwas geringere Stabilität von 25 gegenüber 24 zu verstehen, die sich nicht nur in den Temperaturspektren (vgl. Tab.7 und Diagramm 3) und mit einer schwachen, bei 24 nicht beobachteten Gelbfärbung der Lösung bei 20°C, zu erkennen gibt, sondern die auch durch ein Konkurrenzexperiment belegt werden kann. Wird nämlich 25 in Chloroform gelöst und ein Äquivalent Trifluoraceton zugesetzt, kann man 24 zu 76 % isolieren (Versuch 45):



Die allgemein verringerte Adduktstabilität der Cycloaddukte mit 2.2-Diphenylazaphosphol Ib entspricht ganz der in Kap. B 2.1. beschriebenen Alkoholaddition und läßt den Schluß zu, daß die aufgrund des induktiven Effekts der Phenylgruppen herabgesetzte Nucleophilie des Azaphosphol-Stickstoff nicht durch das gesteigerte Akzeptorvermögen des Phosphors kompensiert werden kann und für die Adduktstabilität daher auch hier von größerer Bedeutung ist. Erst mit Dimethylaminogruppen wird die Energieschwelle der Cycloreversion soweit erniedrigt, daß eine Isolierung der [2+2]-Cycloaddukte bei Raumtemperatur nicht mehr gelingt. So beobachtet man bei der Umsetzung des Bis(dimethylamino)azaphosphols Ic mit Trifluoraceton ein konzentrationsunabhängiges ^{31}P -Signal bei $\delta = -52$, das nur einem ringoffenen 'Wittig-Produkt' 33 zukommen kann. (NMR-Versuch 46)

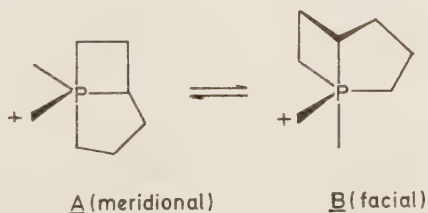


3.3.6. Struktur der Oxazaphospheto-azaphosphole 23-32

Molekülstruktur von 24

Bei angenommener trigonal-bipyramidaler Umgebung des Phosphors gibt es für die aus Spannungsgründen (vgl. Kap. A 4.) erwartete axial-äquatoriale Ringverknüpfung zwei Möglichkeiten^{133,134}:

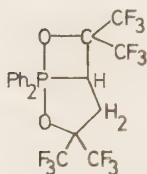
die meridionale Anordnung A und die faciale Anordnung B mit axial stehender, gemeinsamer Bindung, die durch Pseudorotation um die mit⁺ bezeichnete Bindung als 'pivot' (Angelpunkt) ineinander übergehen können.



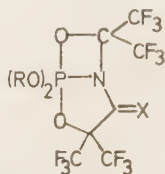
Die Äquivalenz der P-Methylsignale in Verbindung 23 und 26, die auch bis -60°C erhalten bleibt, spricht für eine äquatoriale Ringanellierung A, zumal bei facialer Verknüpfung B das apico-

philere Sauerstoffatom in eine äquatoriale Position verdrängt würde. Ihre Beteiligung in Lösung kann jedoch im Rahmen einer Pseudorotation $A \rightleftharpoons B$ nicht ausgeschlossen werden.

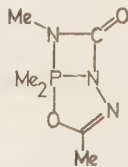
Verbindungen mit Bicyclo[3.2.0]heptangerüst waren bislang in der mittlerweile großen Zahl^{6,43} bekannter Phosphorane ausgesprochen seltene Vertreter⁺:



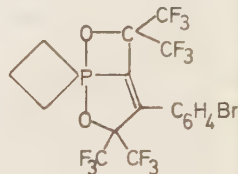
IV [132]



V [132]

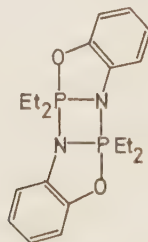


VI [135]

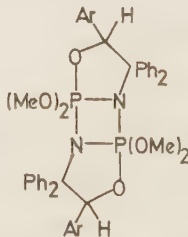


VII [136]

Strukturell untersucht wurden davon bisher nur die Verbindungen VI und VII. Die Oxazaphosphol-Dimeren IX und X, die das Bicycloheptangerüst als Struktureinheit enthalten, sollten allerdings in die Betrachtung einbezogen werden.



VIII [89]



IX [137]

⁺ Kürzlich wurde ein weiteres Phosphoran mit Bicyclo[3.2.0]heptanstruktur bekannt¹¹⁶.

Durch den Einbau des Phosphors in kleine Ringe ist den Verbindungen IV-IX eine mehr oder weniger starke Verzerrung der trigonal-bipyramidalen Ligandenanordnung gemeinsam, ebenso die meridionale Ringverknüpfung A, selbst wenn dadurch im Tricyclus VII ein Vierring unter erheblicher Ringspannung diäquatorial eingebaut werden muß. Die neuen, durch [2+2]-Cycloaddition zugänglichen Verbindungen 23-32 waren gerade bezüglich der Strukturalternative A/B von Interesse, da die in beiden Fällen unvermeidliche und ungünstige axiale Anordnung eines Kohlenstoff-Atoms den Übergang von A nach B ermöglichen könnte. Im Institut für Molekularbiologische Forschung in Braunschweig wurde von 24, dem Addukt des 2,2-Dimethylazaphosphols Ia mit Trifluoraceton, eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

24 kristallisiert triklin, $P \bar{1}$, $a = 11,191(2)$, $b = 11,498(3)$, $c = 10,184(2)$, $\alpha = 101,66(2)$, $\beta = 111,99(2)$, $\gamma = 88,71(2)$, $Z = 2$, $M = 495,4$, $U = 1187,9(4) \text{ \AA}^3$, $D_{\text{ber.}} = 1,39 \text{ g cm}^{-3}$.

Die Struktur wurde mit direkten Methoden und Differenz-Fourier-Synthesen gelöst und zu $R = 0,059$, $R_w = 0,050$, $R_G = 0,052$ für 2257 unabhängige Reflexe verfeinert (Vierkreisdiffraktometer, $I \geq 2,00(I)$). Die Wasserstoffatome wurden frei mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert; die anderen Atome erhielten anisotrope Temperaturfaktoren.

Wie man aus Abb. 6 unschwer erkennen kann, besitzt 24 eindeutig die meridionale Ringstruktur A mit einer allerdings stark geknickten Bipyramidenachse und entspricht damit weitgehend den bei VI-IX gefundenen Strukturen.

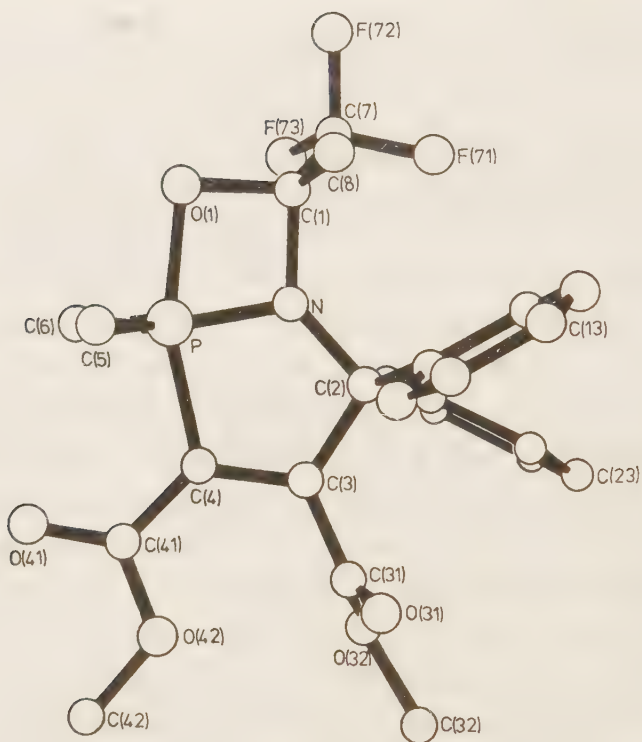


Abb. 6 Molekülstruktur von 24

Tabelle 9 Einige Bindungslängen (Å) mit Standardabweichungen.

P-O(1)	1.811(3)	N-C(1)	1.482(6)
P-N	1.684(3)	C(1)-O(1)	1.413(5)
P-C(4)	1.888(4)	C(4)-C(41)	1.488(7)
P-C(5)	1.805(8)	C(3)-C(31)	1.505(6)
P-C(6)	1.812(6)	C(41)-O(41)	1.198(6)
C(4)-C(3)	1.338(5)	C(31)-O(31)	1.190(6)
C(2)-C(3)	1.551(6)	C(41)-O(42)	1.326(6)
N-C(2)	1.472(5)	C(31)-O(32)	1.330(7)

Tabelle 10 Einige Bindungswinkel ($^{\circ}$) mit Standardabweichungen

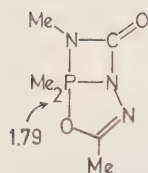
O(1)-P-N	74.2(1)	C(1)-N -P	97.2(2)
N -P-C(4)	86.0(2)	C(1)-N -C(2)	136.3(4)
C(6)-P-C(5)	109.9(3)	P -N -C(2)	123.2(3)
C(5)-P-C(4)	99.7(3)	C(1)-O(1)-P	94.3(2)
C(6)-P-C(4)	97.2(3)	N -C(1)-O(1)	93.5(3)
O(1)-P-C(6)	92.0(3)	N -C(2)-C(3)	101.2(3)
O(1)-P-C(5)	93.7(3)	C(2)-C(3)-C(4)	116.3(3)
P-C(4)-C(41)	122.0(3)	C(3)-C(4)-P	112.6(3)

Die Ringspannung dieser Systeme bewirkt eine starke Verzerrung der trigonalen Bipyramide, wobei die Erniedrigung der D_{3h} -Symmetrie nach C_{2v} (bzw. C_{3v} nach C_s bei ungleichen Apexpositionen) nicht, wie vor allem bei Spirophosphoranen oft beobachtet (vgl. Kap. C 3.6), zu einer Annäherung an die quadratische Pyramide führt. Vielmehr geht die Verzerrung in entgegengesetzte Richtung, so daß die fünf Phosphoranliganden ein kantenerweitertes Bispenoid bilden¹⁴⁹.

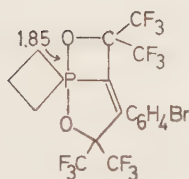
Vor allem wegen des kleinen Ringinnenwinkels O(1)-P-N von 74.2° , der zwischen VI und VII (71.9° bzw. 71.6°) und den Diazadiphosphetidinen VIII und IX (76.4° bzw. 77.4°) liegt, ist die Achse O(1)-P-C(4) bei 24 auf die ringverknüpfende PN-Bindung hin eingeknickt. Mit seiner Abweichung von der Achsenlinearität ordnet sich 24 zusammen mit VII zwischen die $[1.3.2\lambda^5]$ Diazadiphosphetidine VIII und IX und das noch stärker verzerrte VI ein:

$$\text{VIII } (15.6^\circ) < \text{VII } (20.3^\circ) \leq \underline{24} \text{ } (20.1^\circ) < \text{VI } (25.3^\circ)$$

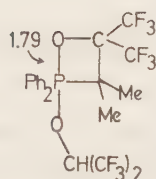
Als Konsequenz ist der abgewandte exocyclische Winkel C(6)-P-C(5) mit 109.9° deutlich verkleinert - ein Effekt, der bei VII mit dem bisher kleinsten diäquatorialen Ringinnenwinkel von 82.9° sogar den diäquatorialen Einbau eines Vierrings zuläßt. Während jedoch bei VI-IX von den vier Ebenen, die der Phosphor bei idealer trigonal-bipyramidaler Umgebung mit seinen Bindungspartnern bildet, wenigstens die Planarität der Äquatorebene erhalten bleibt, hat 24 jede Symmetrie verloren. So liegt der Brückenkopf-Phosphor $0.121 \text{ \AA}$ außerhalb der Äquatorebene NC(5)C(6), C(1) im Oxazaphosphetidininring $0.166 \text{ \AA}$ über der Ebene PO(1)N, C(2) im Azaphospholinring $0.173 \text{ \AA}$ und C(3) $0.173 \text{ \AA}$ über der Ebene PNC(4). Als Folge dieser Ringfaltung ist der Brückenkopf-Stickstoff nicht mehr wie bei allen bisher untersuchten Diazadiphosphetidinen⁶⁹⁻⁷⁴ und Oxazaphosphol-Dimeren VIII und IX planar (Winkelsumme bei 24 356.7°), was die Delokalisierung von Elektronen im Ringgerüst beeinträchtigt und zu einer relativ langen PN-Bindung führt, die mit $1.684 \text{ \AA}$ an der oberen Grenze des für äquatoriale Bindungen in Phosphoranen üblichen Bereichs liegt. Auffallend verlängert ist auch die axiale PO-Bindung. Mit $1.811 \text{ \AA}$ liegt sie jedoch noch deutlich unter dem bei XI beobachteten Wert, für den bereits Anteile zwitterionischer Strukturen diskutiert werden und schließt unmittelbar an die axialen Bindungslängen in VI, VII und X an:



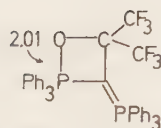
VI [135]



VII [136]



X [66]

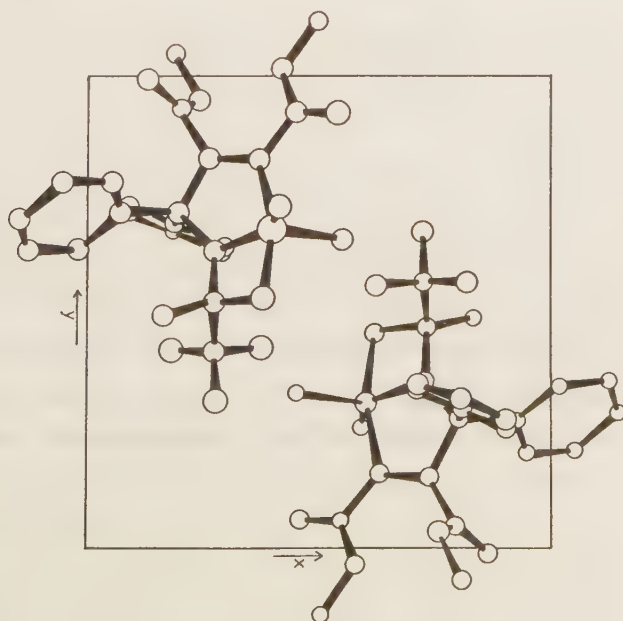


XI [138]

Offensichtlich aus sterischen Gründen steht die Estergruppe an C(3) senkrecht auf der Ebene C(4)PN und ist dadurch zu keiner Konjugation mehr befähigt, während die an C(4) gebundene Estergruppe in dieser Ebene liegt. Die so ermöglichte konjugative Wechselwirkung zwischen C(3), C(4), C(41) und O(41) zeigt sich vor allem an der verkürzten Bindung C(4)-C(41) (1.488 Å gegenüber 1.505 Å zwischen C(3)-C(31)). Mit diesem Befund ist jetzt auch eine Zuordnung der Carbonylbanden im IR von 23-30 möglich: bei geringerer Energie absorbiert die an C(4) gebundene >C=O Gruppe. (vgl. die Versuche 28, 29, 31-36)

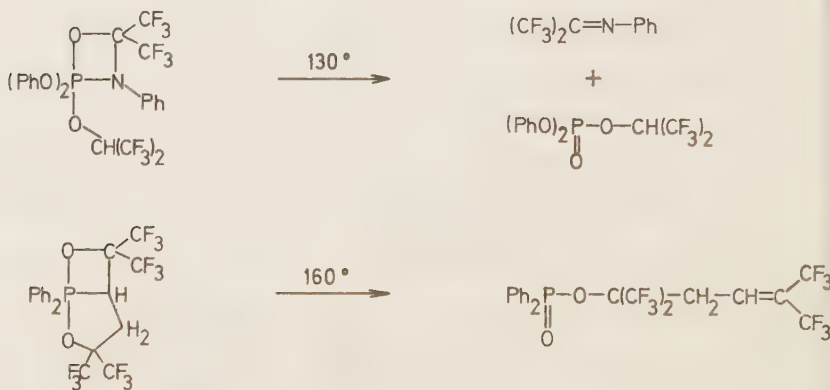
Abb. 7

Projektion der Elementarzelle von 24 in Richtung der z-Achse

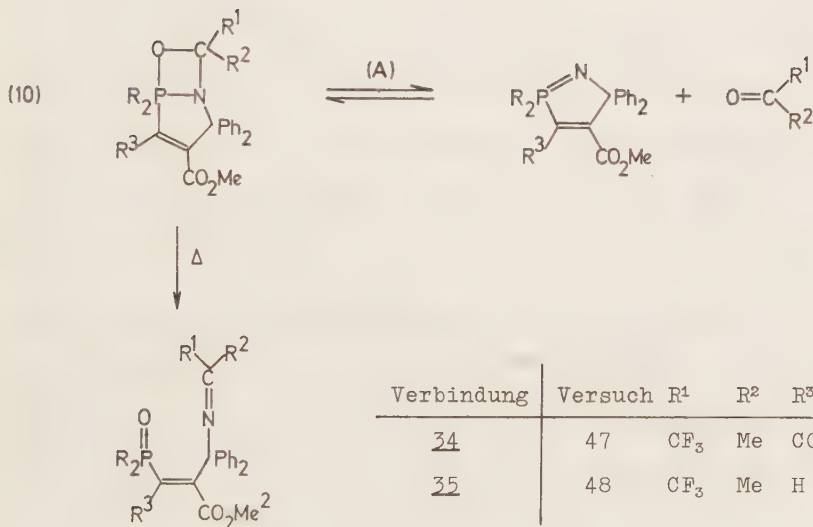


3.3.7. Thermische Umlagerung der Cycloaddukte 23-32

Die bei der Umsetzung von Azaphospholen mit Aldehyden in Kap.B 3.2 beschriebene Umlagerung nicht faßbarer Oxazaphosphetidinen-Zwischenstufen in tertiäre Phosphinoxide, die ganz dem Staudingerschen Reaktionsergebnis (vgl. B 1.) entspricht und die von S.Trippett¹³² beobachteten Thermolysen mono- und bicyclischer Phosphorane



ließ für die Cycloaddukte 23-32 eine analoge Ringöffnung erwarten. Tatsächlich überlagert sich auch der reversiblen Dissoziation beim Erwärmen auf $> 60^\circ\text{C}$ eine langsame, irreversible Zersetzung, die jedoch nur bei 28 und 32 einheitlich zur Bildung der Ketiminphosphinoxide 34 und 35 führte. (Versuche 47-48)



Verbindung	Versuch	R ¹	R ²	R ³
<u>34</u>	47	CF ₃	Me	CO ₂ Me ¹
<u>35</u>	48	CF ₃	Me	H

Tabelle 11

Spektroskopische Daten der Ketiminphosphinoxide 34 und 35.

Verb.	$\delta^{31}\text{P}$ (CDCl ₃)	$\delta^{19}\text{F}$ (CDCl ₃)	^1H (CDCl ₃ , 60 MHz)				IR(Nuj.-Host.) $\nu\text{C=N}$ (cm ⁻¹)
			δMe	δCH	δOMe^1	δOMe^2 JPCH	
<u>34</u>	-22.6	+73.6	1.20		3.11	3.61	1695
<u>35</u>	-15.9	+74.5	1.32	6.70(d)		3.66 16.7	1698

Wie Tab.11 zu entnehmen ist, erfolgt die Umlagerung von 28 zu 34 bei 68°C anfangs relativ rasch. Die fortschreitende Thermolyse führt jedoch zu einer Verdünnung und damit zunehmender Verschiebung des Gleichgewichts (A) auf die rechte Seite und folglich einer Verlangsamung der Reaktion.

Tabelle 12 Verlauf der thermischen Umlagerung von 28
in 0.5 m Chloroformlösung bei 68°C.

	15 min.	17 min.	20 min.	14 Std.
% Azaphosphol	14	14	14	8
% Addukt <u>28</u>	67	56	49	8
% <u>34</u>	19	30	37	84

Durch kurzes Aufkochen in CH_3CN (81°C) kann 28 sogar umkristallisiert werden, während man bei 75°C und 16 Stunden Reaktionszeit nahezu quantitativ 34 als farblose, kristalline Verbindung erhält, deren Struktur sich neben den in Tab. 11 aufgeführten spektroskopischen Daten vor allem aus dem IR-Spektrum mit einer $\nu\text{C}=\text{N}$ -Bande bei 1695 cm^{-1} ergibt.

Die Thermolyse von 32 nimmt zwar prinzipiell den gleichen Verlauf, ist jedoch bereits nach 15 Minuten Erhitzen der Substanz in siedendem CH_3CN bis zur Lösung abgeschlossen. Wird die Reaktion zwischen 40-100°C in o-Dichlorbenzol ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgt, zeigt sich ebenfalls die rasche Umlagerung bei 80°C (15 min.), ohne daß die Signale des am Gleichgewicht (A) beteiligten Azaphosphols oder die charakteristische Gelbfärbung der Reaktionslösung beobachtet werden. Das Dissoziationsgleichgewicht (A) liegt also in o-Dichlorbenzol selbst bei 60-80°C weitgehend auf der penta-kordinierten Seite oder stellt sich zumindest in diesem Temperaturbereich so langsam nach, daß die Umlagerung der Gleichgewichtseinstellung den Rang abläuft.

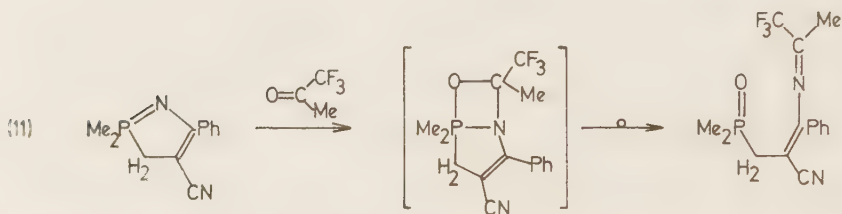
Eine entsprechende Umlagerung gelang weder mit 30, noch mit den Cycloaddukten des 2.2-Dimethylazaphosphols Ia, 24 und 25. In einer 0.6 m Chloroformlösung von 30 ist auch nach 14-stündigem Erhitzen im abgeschmolzenen NMR-Röhrchen auf 68°C noch keine Umlagerung festzustellen. (Versuch 49). Die hier spektroskopisch nicht mehr erkennbare Adduktkonzentration (vgl. Diagramm 3, Seite 57) verlangsamt die Cycloreversion zu stark. Wird Aceton als Lösungsmittel verwendet, erhöht sich zwar wie erwartet die Thermolysegeschwindigkeit beträchtlich, führt aber zu einem uneinheitlichen und ¹H-NMR-spektroskopisch nicht interpretierbaren Substanzgemisch. Dies gilt auch für 24 und 25, deren Thermolyse bei 60-65°C weder isolierbare Produkte noch interpretierbare NMR-Spektren ergab.

3.3.8 Umsetzungen mit anderen Fünfringphosphinimininen- Einfluß des Ringsystems auf die Adduktstabilität.

In den vorstehenden Abschnitten (3.3.-3.3.7.) konnte am Beispiel der 5H-1.2-Azaphosphole die Bildung von [2+2]-Cycloaddukten mit pentakoordiniertem Phosphor und der Einfluß von Substituenten am Phosphor und Carbonyl-Kohlenstoff auf deren Stabilität aufgezeigt werden. Offen blieb jedoch, welche Bedeutung der Struktur des Phosphinimin-Ringgerüsts beizumessen ist.

Für orientierende Versuche zur Klärung dieser Frage wurden die Δ^1 -1.2-Azaphospholine II und ein 3H-1.2-Azaphosphol III^{90,139} unter gleichen Bedingungen wie bei 5H-1.2-Azaphospholen mit Tri-fluoraceton umgesetzt.

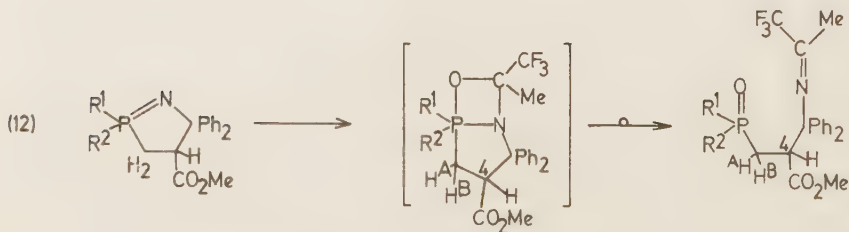
Wie die ^{31}P -NMR-Spektren zeigen, sind die erwarteten Cycloaddukte in keinem der untersuchten Fälle bei Raumtemperatur stabil, sondern bereits vollständig analog B.3.2. und 3.3.7. zu ringge-öffneten Ketiminphosphinoxiden umgelagert:



3H-1.2-Azaphosphol III

$\delta^{31}\text{P}$: -71.4

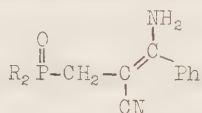
-39.8



Δ^1 -1.2-Azaphospholine

$R_1=R_2$	Me	Ph	(MeNCH_2)	Me	Me	Ph	(MeNCH_2)
Verb.	IIa	IIb	IIc	<u>36</u>	<u>37</u>		
$\delta^{31}\text{P}$	-52.5	-53.0	-65.1	+51.5	-44.7	-27.0	-60.4

Verbindungen mit gleicher chemischer Umgebung des Phosphors sind als Hydrolyseprodukte der 3H-1.2-Azaphosphole bekannt⁹⁰, so daß der obenstehende Reaktionsverlauf allein schon durch einen Vergleich der ³¹P-Signale nahegelegt wird:



R	Me	Ph
$\delta^{31}\text{P}$	-40.5	-27.0

Die Phosphoran Zwischenstufe wird für IIa ($\text{R}^1=\text{R}^2=\text{Me}$) durch ³¹P- und ¹H-Tieftemperaturspektren gesichert. Bei -60°C findet man ausschließlich die Signale des Cycloaddukts 36 ($\delta^{31}\text{P}$: +51.5), die bei Temperaturerhöhung auf -35°C innerhalb von 5 Minuten vollständig durch die Signale des Umlagerungsprodukts 37 verdrängt werden. (Versuch 50)

Tabelle 13 ¹H-NMR-Daten von 36 (-60°C, CDCl₃ bei 60 MHz) und 37 (45°C, CDCl₃ bei 100 MHz).

	δR^1	δR^2	$^2J_{\text{PH}(\text{R}^1)}$	$^2J_{\text{PH}(\text{R}^2)}$	δMe	$\delta\text{H}(\text{C}-4)$	δOme
<u>36</u>	1.79(d)	1.90(d)	11.8	12.3	0.42	4.34 ^a	3.38
<u>37</u>	1.31(d)	1.39(d)	12.6	12.6	1.46	4.15 ^a	3.59
	δH^A	δH^B	J_{PCH}^A	J_{PCH}^B	$J_{\text{H H}}^A B$	$^3J_{\text{PH}(\text{C}-4)}$	$J_{\text{HCC}}^{\text{cis}}$
<u>36</u>	1.1	— 1.75(m)	c	c	d	d	d
<u>37</u>	2.07 ^a	1.73 ^a	14.5	6.8	15.1	12.0	11.0 ^b

a: (ddd) b: $J_{\text{HCC}}^{\text{trans}} = 2.25 \text{ Hz}$ c: wegen Signalüberlagerung nicht zu ermitteln d: ungenügende Auflösung des Tieftemperaturspektrums.

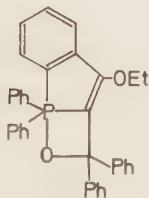
Die für 36 erwartete Diastereotopie der P-Methylgruppen wird beobachtet, jedoch ist sowohl im ^{31}P - wie auch im ^1H -NMR-Spektrum nur ein Diastereomer zu erkennen, das offensichtlich bevorzugt gebildet wird. Auszuschließen ist ein mobiles Dissoziationsgleichgewicht, das die NMR-spektroskopische Beobachtung von Diastereomeren verhindern würde. Überschüssiges Trifluoraceton (ca. 10%) liefert ein separates Signal, das nicht mit der entsprechenden Methylgruppe von 36 zusammenfällt. Im übrigen entspricht die Verschiebung dieses Signals (δ_{Me} in Tab.13) den in B.3.3. beschriebenen Trifluoracetonaddukten 24 ($\delta = 0.67$), 28 ($\delta = 0.83$) und 32 ($\delta = 0.86$) und ist für die Addukte mit sp^3 -Kohlenstoff (C-7) charakteristisch.

Das Umlagerungsprodukt 37 läßt sich als farblose, kristalline Verbindung isolieren (Versuch 51). Seine Struktur ergibt sich neben dem IR-Spektrum ($\nu_{\text{CN}} = 1694 \text{ cm}^{-1}$) vorallem aus den ^1H -NMR-Spektren. (Tab.13). Die Chiralität an C-4 führt zur Inäquivalenz der P-Methylgruppen und der Methylenprotonen, die damit den AB-Teil eines ABMX-Spinsystems bilden.

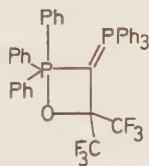
Offensichtlich werden die [2+2]-Cycloaddukte mit σ^5 -Phosphor durch 5H-1.2-Azaphosphole I besser stabilisiert als durch Δ^1 -1.2-Azaphospholine II oder 3H-1.2-Azaphosphole III. Als Ursache dafür kommt die im Vergleich zum sp^2 -C geringere Elektronegativität (Apicophilie) des sp^3 -C in Frage, die damit die Akzeptorqualität des Phosphors in II und III vermindert. Zum gleichen Ergebnis führen die Umsetzungen dieser Fünfringphosphazene mit Isocyanaten (B.3.4.) und CS_2 (B.3.6.).

3.3.9. Vergleich der Phosphinimin-Cycloaddition mit der 'Wittig-Reaktion' der Phosphinmethylen.

Nach den Ergebnissen der Umsetzungen von Azaphospholen und Azaphospholinen mit Carbonylverbindungen erscheint für die Reaktion von Phosphinimininen allgemein eine Vierring- und nicht eine Betain-Zwischenstufe wahrscheinlich, die durch den begünstigenden Brückenkopfeinbau des 6^5 -Phosphors bei 23-32 ausnahmsweise isolierbar wird oder wenigstens spektroskopisch belegt werden kann. (36) Da auch die Reversibilität der Cycloaddition und die irreversible thermische Umlagerung gezeigt werden konnte, entspricht der Reaktionsverlauf völlig der 'Wittig-Reaktion' der Phosphinmethylen. Auch dort konnte mit der Isolierung stabiler Addukte



[116]

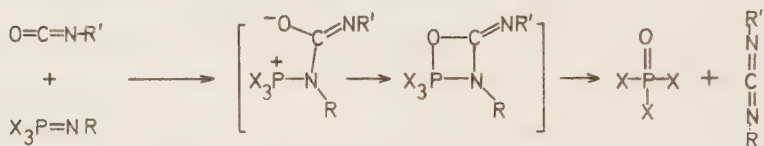


[138]

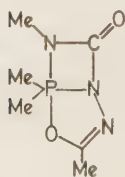
und die bei tiefer Temperatur beobachtete Hochfeldverschiebung der ^{31}P -NMR-Signale in jüngster Zeit^{127,143,144} die Oxaphosphetanstruktur der Zwischenstufe belegt werden.

B 3.4 Umsetzungen mit Isocyanaten

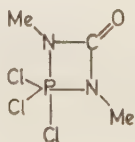
Zahlreiche Übersichtsartikel^{128,145} zeugen von der präparativen und mechanistischen Bedeutung der [2+2]-Cycloaddition von Isocyanaten. H. Staudinger konnte zeigen³, daß Isocyanate mit acyclischen Phosphinimininen zu Carbodiimiden reagieren. Die gleiche Reaktion ist Teil der Phosphinoxid-katalysierten Umwandlung von Isocyanaten in CO₂ und Carbodiimid^{256a}, für die eine zwitterionische Zwischenstufe und ein Vierring-Übergangszustand angenommen wurde^{256b,c}.



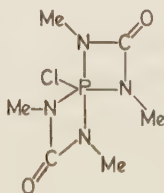
Der Nachweis oder die Isolierung eines Addukts gelang jedoch nicht, wenn auch durch Kondensation von Chlorphosphoranen mit Semicarbazid bzw. N,N-Dimethylharnstoff bereits Verbindungen mit 1.3.2λ⁵-Diazaphosphetidinon-Ring dargestellt wurden, die formal als Isocyanat-Cycloaddukte aufgefaßt werden können. Wenigstens VI zerfällt thermisch in diesem Sinne unter Abspaltung von Isocyanat.



VI [135]



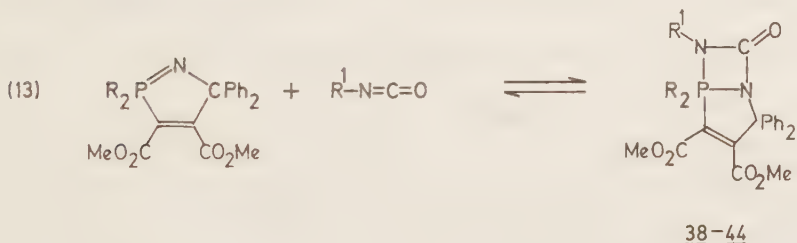
XII [146]



XX [140]

3.4.1 Umsetzungen von 1.2-Azaphospholen

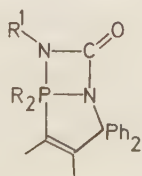
Setzt man die Azaphosphole Ia-d mit Methyl-, Methoxymethyl- oder Phenylisocyanat bei Raumtemperatur um, erhält man mit Ausnahme von 44 (das nur spektroskopisch belegt werden konnte) in guten Ausbeuten die farblosen, kristallinen Cycloaddukte 38-43.



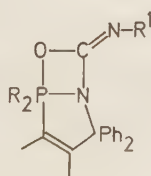
R	Me	Me	Ph	Ph	Ph	NMe ₂	MeNCH ₂ -
R ¹	Me	Ph	Me	MeO-CH ₂	Ph	Me	Me
Verbindung	<u>38</u>	<u>39</u>	<u>40</u>	<u>41</u>	<u>42</u>	<u>43</u>	<u>44</u>
Versuch	52	53	54	55	56	57	58

NMR-Spektren und Struktur

Aufgrund der Hochfeldverschiebung der ³¹P-Kernresonanzsignale (Tab.14) kommen für die Verbindungen 38-44 nur die Strukturmöglichkeiten (A) und (B), jeweils mit pentakoordiniertem Phosphor in Betracht:



(A)



(B)

Mit VI, XII und XXIII sind bislang nur Vertreter von Strukturtyp (A) bekannt, während (B) als Übergangszustand der Staudingerschen Carbodiimidsynthese formuliert wurde^{256b,c}.

Eine Entscheidung zugunsten einer der beiden Strukturalternativen sollten die ^1H -NMR-Spektren der Addukte 38, 40, 41 und 43 ermöglichen. Im Falle der CN-Addition (A) müßte sich eine Kopplung des Phosphors zur N-Methyl- bzw. -Methylengruppe zeigen, während bei einer Koordination über CO eine Kopplung über fünf Bindungen hinweg nicht mehr zu erwarten war.

Tabelle 14

^1H - und ^{31}P -NMR-Daten der $[1.3.2\lambda^5]$ Diazaphospheto-
 $[3.2:a][1.2\lambda^5]$ azaphosphole 38-44

Verbindung	<u>38</u>	<u>39</u>	<u>40</u>	<u>41</u>	<u>42</u>	<u>43</u>	<u>44</u>
$\delta\text{Me(R)}$	1.81(d)	2.15(d)	-	-	-	2.61(d)	-
JPH(R)	13.0	13.1	-	-	-	13.9	-
$\delta\text{NMe(R}^1)$	2.54(d)	-	2.30(d)	4.17 ^a (d)	-	2.67(d)	-
$^1\text{H JPNCH}$	4.6	-	4.9	7.5	-	5.5	-
δMe^1	3.44	3.46	3.40	3.38	3.45	3.48	-
δOMe^2	3.75	3.78	3.41	3.50	3.52	3.73	-
CDCl_3	+67.3	+55.4	+59.2	+53.0	+49.0	+31.0	+37.0
$\delta^{31}\text{P DMSO}$	+66.3	+50.5	+58.8	+52.5	+47.8	-	-
Benzol	-	+57.2	-	-	-	-	-

a: $\delta\text{N-CH}_2(\text{R}^1)$ b: $\delta\text{OMe(R}^1) = 2.85$

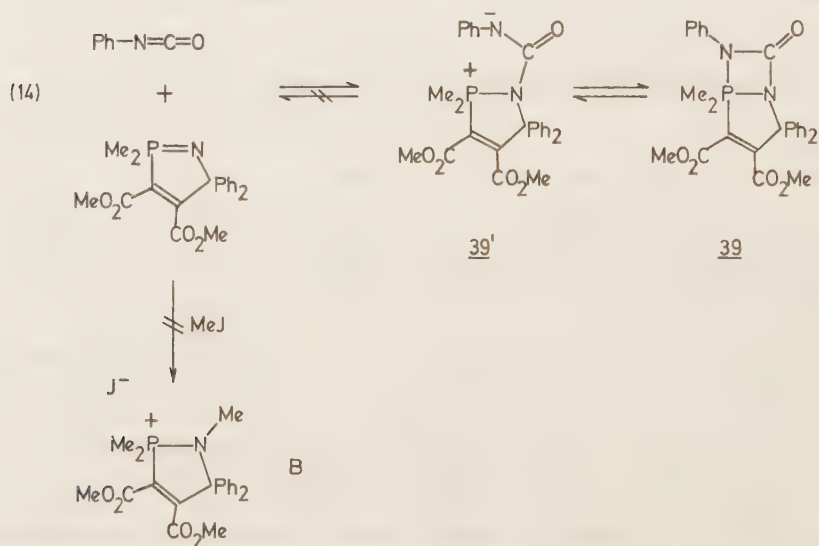
Die beobachteten PNCH-Kopplungen von 4.6-5.5 Hz (38,40 und 43) erscheinen als Beleg für Struktur (A) zunächst zu klein, wenn man sie mit der entsprechenden Kopplung in XII (20-21 Hz) vergleicht. Hier müssen jedoch zwei wesentliche Faktoren berücksichtigt werden:

1. verursacht die Substitution des Phosphors mit elektronegativen Liganden (wie in XII) grundsätzlich eine Vergrößerung von $^3J_{PH}^{147}$;
2. erfolgt die Kopplung in 48, 40, 41 und 43 über eine hauptsächlich axiale Bindung. Da nach gängigen Vorstellungen in trigonal-bipyramidalen Molekülen axiale Bindungen von Orbitalen mit überwiegendem p- und d-Charakter gebildet werden, nach dem Modell der Fermi-Kontakt-Wechselwirkung aber die Elektrodendichte am Kernort für die Spin-Spin-Kopplung maßgeblich ist, kann man die kleinen PNCH-Kopplungen auf den kleinen s-Orbital-Beitrag zurückführen. Eine ganz analoge Abhängigkeit der Kopplungsbeträge von den Bindungsverhältnissen kennt man auch bei PCH^{148} , PC^{148} , PF^{85a-c} und $POCH^{93}$ -Kopplungen.

Belegt wird Struktur (A) durch einen Vergleich der PNCH-Kopplung mit Verbindung VI ($J_{PNCH} = 5.5 \text{ Hz}^{135}$), bei der die axiale Stellung der Isocyanat-Methylgruppe durch eine Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen werden konnte¹³⁵. Intensive IR-Banden um 1740 cm^{-1} (neben den Methoxycarbonylbanden) weisen auf eine Carbonylgruppe in einem gespannten Ringsystem hin und zeigen, daß (A) bei 38-43 auch in festen Zustand verwirklicht ist.

Die ^{31}P -Kernresonanzsignale der Isocyanat-Cycloaddukte 38-42 (43 und 44 wurden nur in $CDCl_3$ vermessen) zeigen im allgemeinen nur geringe Abhängigkeit von der Polarität des Lösungsmittels.

Eine Ausnahme bildet Verbindung 39. Die Verschiebungsdifferenz von 7 ppm zwischen Benzol und DMSO ist auf die etwa 5%ige Beteiligung⁺ einer zwitterionischen Form 39' zurückzuführen, die mit 39 in einem NMR-spektroskopisch raschen Gleichgewicht steht. Eine Dissoziation kann neben den spektroskopischen Befunden auch deshalb ausgeschlossen werden, weil eine Methylierung des Azaphosphols Ia ausbleibt. Die rasche Bildung des schwerlöslichen Phosphoniumiodids B (vgl. Versuch 96a) sollte ein Dissoziationsgleichgewicht vollständig auf diese Seite verschieben.



Erhöht sich die Akzeptorqualität des Phosphors durch Austausch der Methyl- gegen Phenylgruppen wie bei 42, kann eine merkliche Beteiligung des Betains ausgeschlossen werden. In gleicher Weise

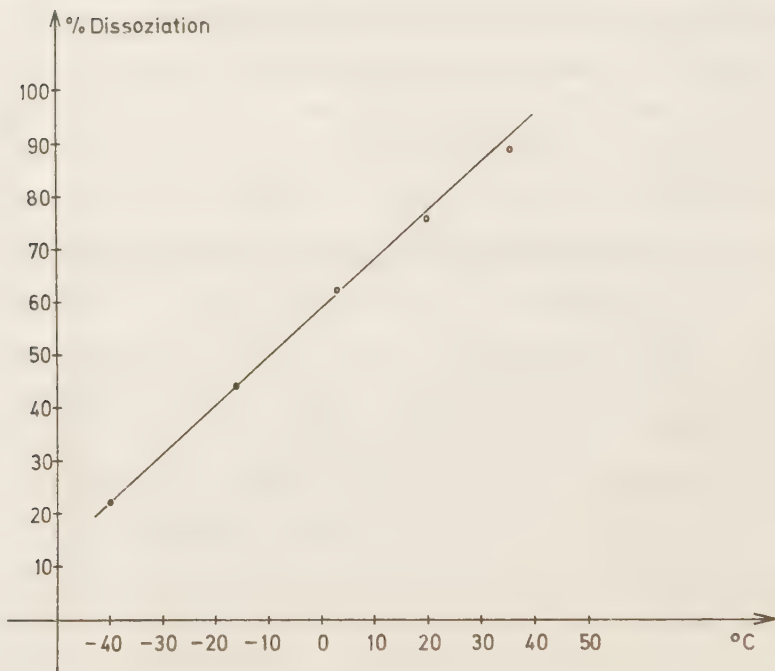
⁺ Dieser Abschätzung liegen Erwartungswerte von $\delta = -73$ für ein vergleichbares Betain bzw. $+58$ für 39 zugrunde.

trägt erhöhte Basizität des Isocyanat-Stickstoffs zur Adduktstabilität bei. Bei den Addukten mit Methyl- bzw. Methoxymethylisocyanat, deren gesteigerte Koordinationsfähigkeit in erhöhter Abschirmung des Phosphors (Tab.14) zum Ausdruck kommt, unterbleibt die Öffnung der axialen PN-Bindung zum Betain völlig.

Adduktstabilität

Während die Cycloaddukte 38-42 bezüglich einer Redissoziation stabil sind und auch ein kleiner Anteil an Edukt in einem mobilen Gleichgewicht aufgrund der beobachteten PNCH-Kopplung auszuschießen ist, dissoziieren 43 und 44 ($R = Me_2N$ bzw. $MeNCH_2-$) leicht in die Komponenten. 43 kann analog zu den stark dissoziierenden Keton-Cycloaddukten (B 3.3.) aus übersättigten Chloroform-Pentan Lösungen bei $-20^{\circ}C$ in Form farbloser Kristalle isoliert werden. Diese spalten jedoch schon bei Raumtemperatur und vor allem im Vakuum unter Gelbfärbung und Rückbildung des Azaphosphols 1c Methylisocyanat ab, nehmen es aber ebenso leicht wieder auf, wenn der Dampfdruck von zugesetztem, gasförmigem Methylisocyanat den Zersetzungsdampfdruck der Substanz übersteigt. Die Lösungen von 43 färben sich rasch gelb und zeigen sowohl im ^{31}P - als auch ^1H -NMR-Spektrum die Signale von Addukt und Ausgangskomponenten mit temperatur- und konzentrationsabhängiger Intensität (Versuch 57). Bei Raumtemperatur in 0.5 m $CDCl_3$ -Lösung ist 43 zu etwa 70% dissoziiert (vgl. Diagramm 4).

Diagramm 4 Dissoziation von 43 in 0.5 molarer
CDCl₃-Lösung ($\pm$ 2 %)

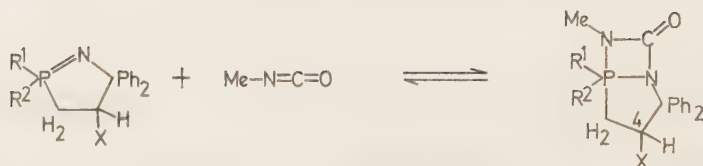


Im Gegensatz zu 43 konnte das tricyclische Addukt 44 bisher nicht isoliert werden. Die Pentakoordination wird jedoch auch hier durch ein ³¹P-Signal bei $\delta = +37$ belegt, dessen Intensität mit abnehmender Temperatur und/oder steigender Konzentration an Methylisocyanat deutlich zunimmt, während das Signal des Azaphosphols Id ($\delta = -52$) entsprechend abnimmt. (Versuch 58).

3.4.2. Umsetzungen von 1.2-Azaphospholinen

Gegenüber den Cycloaddukten mit Ketonen (B 3.3.) zeichnen sich diejenigen mit Isocyanaten durch eine deutliche Stabilitätserhöhung aus. Ob damit der in Kap.B 3.3.8. festgestellte ungünstige Einfluß des gesättigten Azaphospholinsystems kompensiert werden kann oder ob bereits bei Raumtemperatur eine der 'Staudinger-Reaktion' vergleichbare Ringöffnung die Isolierung der Cycloaddukte verhindert, war zu überprüfen.

Die Dimethyl-1.2-azaphospholine IIa und IIb bilden mit Methylisocyanat die kristallinen Cycloaddukte 45 und 46. Mit phenyl- und dimethylethylendiamino-substituierten Azaphospholinen (IIc und IId) liegen die Additions-gleichgewichte dagegen weitgehend auf seiten der Komponenten. Selbst bei überschüssig zugesetztem Methylisocyanat werden neben den ^{31}P -Signalen der Addukte 48 und 49 die Azaphospholine beobachtet. 48 und 49 können aus Lösungen der Reaktionskomponenten durch Fällung nicht isoliert werden. Die schwerer löslichen Gleichgewichtspartner sind hier die Azaphospholine, wodurch das Dissoziationsgleichgewicht vollständig auf die Seite der Ausgangsverbindungen verschoben wird. (Versuche 62, 63) In einem nicht reproduzierbaren Versuch konnte das tricyclische Addukt 49 jedoch trotzdem nahezu rein erhalten werden, indem die Reaktionslösung rasch zur Trockne eingengt wurde. Dabei bleibt offensichtlich keine Zeit zur Einstellung des erwähnten Dissoziationsgleichgewichts, so daß 49 als farblose Substanz ausfällt.



R ¹ = R ²	Me	Me	Ph	MeNCH ₂ -
X	CO ₂ Me	CN	CO ₂ Me	CO ₂ Me
Verb.	<u>45</u>	<u>46</u>	<u>48</u>	<u>49</u>
Versuch	59	60	62	63

NMR-Spektren und Struktur

Tabelle 15 ¹H- und ³¹P-NMR-Daten^c von 45, 46 und 49 in CDCl₃

Verb.	δR ¹	δR ²	δNMe	δOMe	δ4-H ^a	J _{HCH} ^{cis}	J _{HCH} ^{trans}
<u>45</u>	1.35(d)	1.93(d)	2.63(d)	3.06	3.92	6.5	3.5
<u>46</u>	1.50(d)	1.76(d)	2.63(d)		3.80	6.8	6.8
<u>49</u>	2.31(d)	2.51(d)	2.79(d)	3.16	3.96	6.0	2.0
	J _{PH} (R ¹)	J _{PH} (R ²)	J _{PNCH}	J _{PCCH}	δPCH ₂ ^b	δ ³¹ P	
<u>45</u>	11.8	12.5	4.1	17.1	1.16 - 1.54(m)	+58.2	
<u>46</u>	12.5	12.5	5.2	13.5	1.25 - 1.76(m)	+64.0	
<u>49</u>	15.3	15.3	13.5	13.3	1.0 - 2.0 (m)	+36.4	

a: ddd; b durch Signalüberlagerung können die Verschiebungen der Methylenprotonen und J_{PCH}^A, J_{PCH}^B und J_{HCH} nicht ermittelt werden (vgl. Abb.10 a); c: von 48 wurden nur ³¹P-Spektren vermessen, δ³¹P = +53.1

Die pentakovalente Struktur der Cycloaddukte wird durch die Verschiebung der ^{31}P -Signale zu hohem Feld in Lösung und die IR-Spektren mit Carbonylbanden bei $1707\text{-}1745\text{ cm}^{-1}$ (45) bzw. 1715 cm^{-1} (46) auch für den festen Zustand belegt. Das Chiralitätszentrum an C-4 verursacht wie erwartet bei 45 und 46 inäquivalente P-Methylgruppen, deren Kopplungen durch Aufnahme eines ^1H -Spektrums bei 100 MHz auch bei 46 eindeutig zugeordnet werden konnten. Eine ausreichende Trennung der von ihnen verdeckten Methylenprotonen gelingt jedoch selbst bei der höheren Meßfrequenz nicht. Charakteristisch für 45, 46 und 49 sind die Signale des tertiären Protons an C-4. Wie Abb. 9 zeigt, sind die cis- bzw. trans-Kopplungen zu den diastereotopen Methylenprotonen bei 46 von gleicher Größe, so daß das erwartete und bei 45 auch beobachtete (Abb. 8) Achtlinienspektrum in ein Pseudoquintett der Intensität 1:2:2:2:1 übergeht.

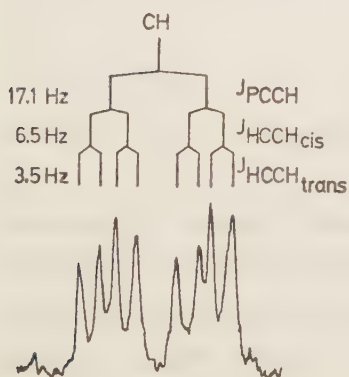


Abb. 8 : Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von 45 (CDCl_3)

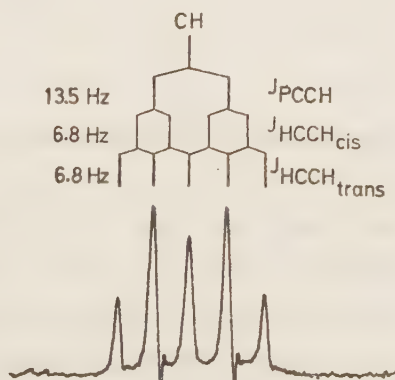


Abb. 9 : Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von 46 (CDCl_3)

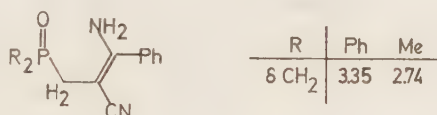
Verbindungen der tricyclischen Struktur 49 waren bisher unbekannt. Die schon in Kap.B 3.3.6. bei bicyclischen Phosphoranen aufgeworfene Frage, ob eine 'meridionale' oder 'faciale' Ringanordnung verwirklicht wird, taucht hier erneut auf. Verglichen mit der bei 'meridionaler' Ringverknüpfung kleinen, axialen PNCH-Kopplung von 45 und 46 wird bei 49 ein viel größerer Wert beobachtet, der damit einen weitgehenden Übergang zur 'facialen' Anordnung nahelegt. Sie kann mit der gegenüber N,C günstigeren axialen N,N-Gruppierung verstanden werden. Die Methylaminogruppen des Fünfrings sollten dabei durch Pseudorotation ihre Positionen wechseln können, was zwar wegen der Chiralität von C-4 nicht zur Äquivalenz der Signale, wohl aber zur Mittelung der axialen- und äquatorialen PNCH-Kopplungen führen sollte. Die in Tab. 15 getroffene Signalzuordnung wird also auch durch die identischen Kopplungen bestätigt. Ähnliche Kopplungsverhältnisse ($J_{PNCH} = 12.0 \text{ Hz}$)¹⁴⁹ wurden vor kurzem bei einem Tricyclus vergleichbarer Struktur gefunden, dessen faciale Ringanellierung röntgenographisch belegt werden konnte¹⁵⁰.

Umlagerung des Methylisocyanataddukts 46

In Lösung ist vor allem Verbindung 46 außerordentlich instabil und kann daher auch nur bei schonender und rascher Aufarbeitung rein isoliert werden. Schon nach wenigen Minuten tauchen im ^1H -NMR-Spektrum von 46 neue Signale auf, die allmählich an Intensität zunehmen und nach 2 Tagen bei Raumtemperatur die Signale des Addukts vollständig verdrängt haben. (vgl. Abb.10 a-c) Aus der Lösung wird ein zu 46 isomeres, kristallines Produkt isoliert (Versuch 61), dessen Struktur 47 durch folgende Beobachtungen

belegt wird:

Die Methylprotonen liefern nur noch ein Signal ($\delta = 1.63$, vgl. Abb. 10 b), sind also nicht mehr diastereotop. Das komplexe Signal der Methylenprotonen ist um etwa 2.0 ppm zu tieferem Feld verschoben und erscheint als einfaches Dublett bei $\delta = 3.32$. Auch sie sind nicht mehr diastereotop, koppeln nur noch mit dem Phosphor und nicht mit einem weiteren Proton. Die Tieffeldverschiebung entspricht der bei Verbindungen gesicherter, gleicher Struktur⁹⁰:



Daneben findet sich ein breites, unstrukturiertes Signal bei $\delta = 5.80$, das der NH-Gruppe zuzuordnen ist. Das N-Methylsignal ist gegenüber 46 nahezu unverändert. Seine Dublettaufspaltung geht jedoch nicht mehr auf einen Phosphorkern, sondern auf das erwähnte NH-Proton zurück. ($\text{MeNH}_3^+ \text{Cl}^-$ zum Vergleich: $J_{\text{HNCH}} = 6.2 \text{ Hz}$)¹⁵¹ Bei Zugabe von D_2O zur CDCl_3 -Lösung von 47 verschwindet die Koppelung und das NH-Signal verbreitert sich soweit, daß es nicht mehr beobachtet wird. Das übrige Spektrum bleibt unverändert. (Abb. 10c). Die Verschiebung des ^{31}P -NMR-Signals ($\delta = -30$) stimmt mit vergleichbaren Werten für $\text{Me}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2-$ (vgl. B3.2. und 3.3.8.) überein. Gestützt wird 47 darüber hinaus durch die intensive IR-Absorption bei 1540 cm^{-1} - charakteristisch für νCN konjugierter Benzamidine¹³⁰ - und eine verbreiterte Bande bei 3300 cm^{-1} , die νNH zugeordnet wird.

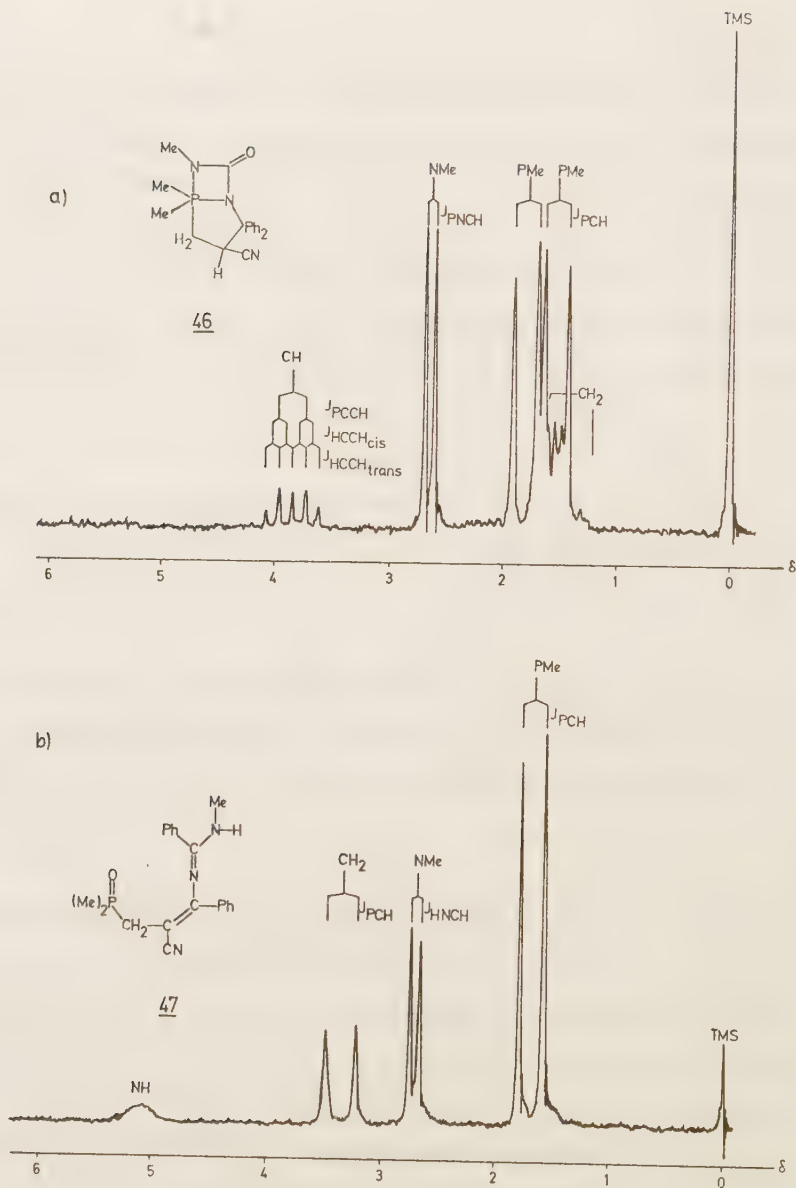


Abb. 10 a) ^1H -NMR-Spektrum von 46 in CDCl_3 unmittelbar nach dem Lösen;
 b) nach 2 Tagen bei 20°C (Umwandlung in 47)

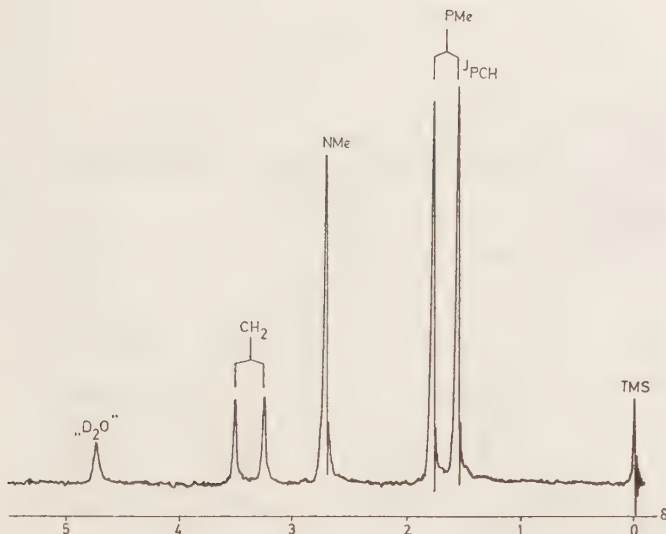
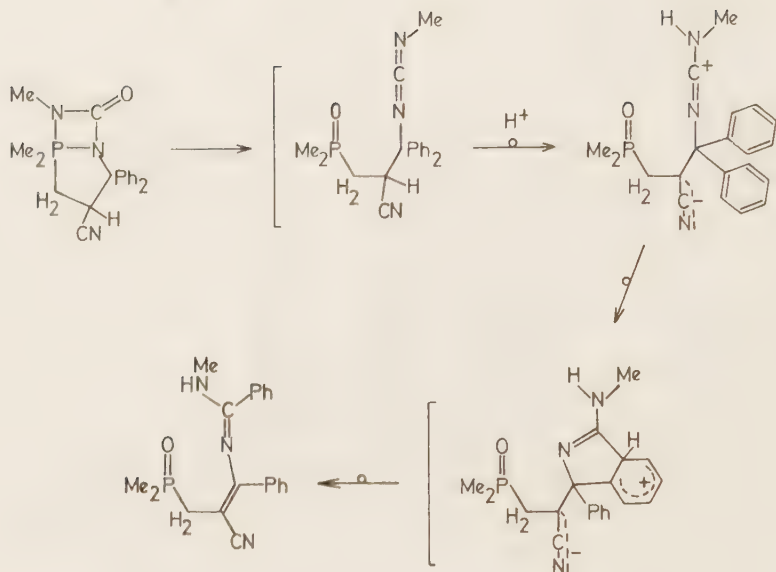


Abb. 10c): gleiches Spektrum wie b) nach Schütteln mit D₂O

Mechanismus der Umlagerung

Die Umlagerung des Cycloaddukts 46 in das thermodynamisch günstigere Benzamidinderivat 47 erfordert formal die 1.5-Verschiebung eines Protons und die 1.3-Wanderung einer Phenylgruppe. Als Primärschritt der Reaktion wird eine der 'Staudinger-Reaktion' analoge und in dieser Arbeit wiederholt beobachtete Ringöffnung zum Carbodiimid angenommen. Die Übertragung des CN-aktivierten C-4-Protons auf den Carbodiimid-Stickstoff (vergleichbare Reaktionen CH-acider Verbindungen mit Carbodiimiden sind beschrieben¹⁵²) führt zu einem Heterovinyllkation, das sich durch 1.3-Wanderung des Phenylrests und nachfolgende Protonverschiebung stabilisiert.



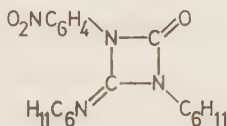
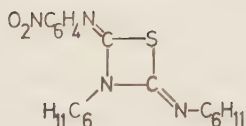
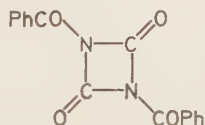
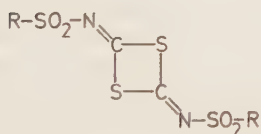
47

Die 1.2- oder 1.3-Wanderung von Phenylgruppen wird als Nachbargruppeneffekt bei Solvolysereaktionen diskutiert^{153,154} und findet sich bei der säurekatalysierten Dienon-Phenol-Umlagerung¹⁵⁴ ebenso wie bei der Pinakol-, Benzilsäure- und Beckmann-Umlagerung. Eine bemerkenswerte Parallele wurde kürzlich beschrieben¹⁴¹ (Cyclisierung eines β -Phenylvinylkations zum Inden).

Das Cycloaddukt **45** ist in Lösung bedeutend stabiler und nach 24 Stunden bei Raumtemperatur nahezu unzersetzt. Bei erhöhter Temperatur (48°C) erfolgt rascher und uneinheitlicher Zerfall, der ^1H -NMR-spektroskopisch nicht interpretiert werden konnte.

B 3.5 Umsetzungen mit Isothiocyanaten

Isothiocyanate stehen bezüglich ihrer Reaktivität bei [2+2]- und [3+2]-Cycloadditionen kaum hinter den Isocyanaten zurück¹⁴⁵. Während Isocyanate jedoch ausschließlich an der CN-Bindung reagieren, kennt man bei Isothiocyanaten Cycloadditionen auch an CS, bevorzugt mit elektronenziehenden Substituenten am Stickstoff. So dimerisieren elektronenarme Isothiocyanate über CS, während vergleichbare Isocyanate die CN-Addition bevorzugen¹⁴⁵. Der gleiche Unterschied wird bei der [2+2]-Cycloaddition mit Carbodiimiden gefunden^{145,157}:



In Fällen mit besonders günstiger Stabilisierung der auftretenden Ladungen sind Isothiocyanat-Addukte unter Umständen auch als Zwitterionen stabil (z.B. mit Keten-S,N-acetalen¹²⁸ und Aziridinen¹⁵⁸).

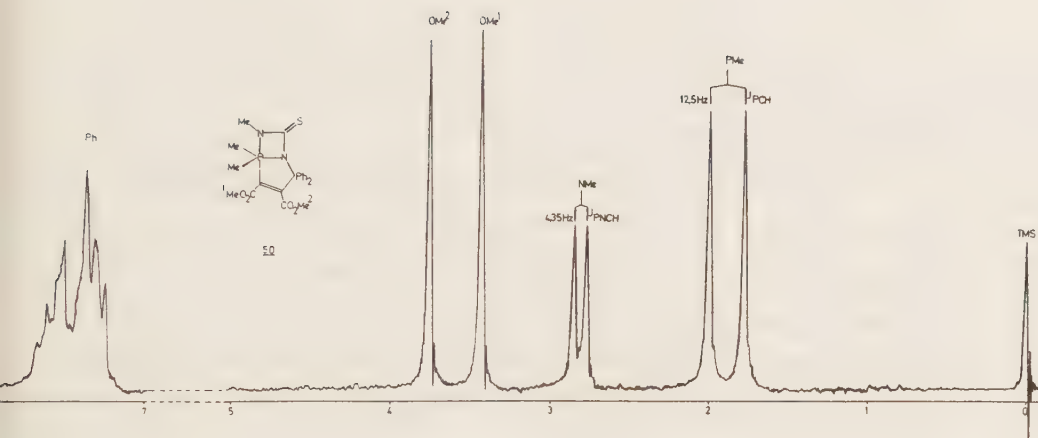
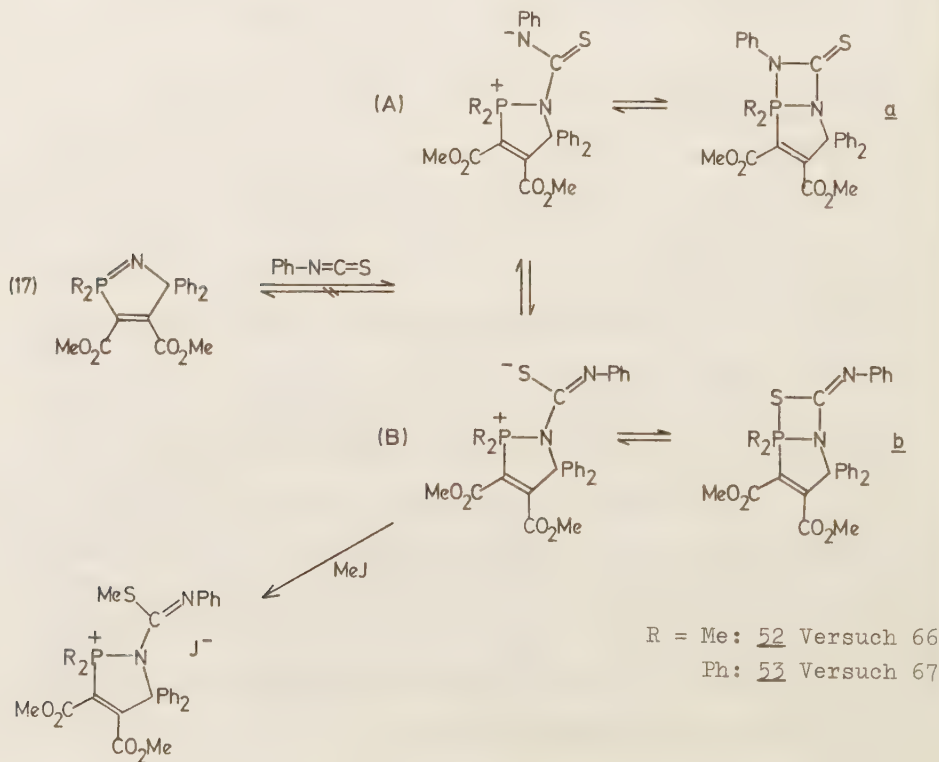


Abb. 11 ^1H -NMR-Spektrum von 50 in CDCl_3

Die farblosen, in Chloroform und Methylenchlorid gut löslichen Verbindungen, deren pentakoordinierte Struktur aus der Hochfeldverschiebung der ^{31}P -Signale folgt, zeigen ihre enge Verwandtschaft zu den Isocyanat-Addukten 38, 40 und 41 vor allem in den ^1H -NMR-Spektren mit einer vergleichbar kleinen, axialen PNCNCH-Kopplung. Damit kann eine Addition über CS oder eine zwitterionische Form ausgeschlossen werden. Gegen eine Gleichgewichtsbe teiligung der letzteren spricht auch, daß sich $\delta^{31}\text{P}$ mit der Lösungsmittelpolarität nicht ändert (Tab. 16). Das Fehlen der charakteristischen CN-Bande im IR-Spektrum der kristallinen Substanzen und eine intensive Bande bei 1480 cm^{-1} , die einer Thioamidgruppe zuzuordnen ist¹⁵⁵, lassen auch für den festen Zustand die gleiche Additionsrichtung erkennen.

3.5.2. Umsetzungen mit Phenylisothiocyanat

Phenylisothiocyanat setzt sich mit den Azaphospholen Ia und Ib zu farblosen, kristallinen Cycloaddukten 52 und 53 um, deren intensive ν CN-Banden im IR-Spektrum bei 1590 cm^{-1} (52) bzw. 1635 cm^{-1} (53) nur mit einer Addition über die CS-Bindung zu vereinbaren sind. Die Produkte sind jeweils IR-spektroskopisch einheitlich. In Lösung stellt sich ein Gleichgewicht beider Adduktisomerer a und b ein, das bezüglich der NMR-Messung so langsam ist, daß zwei ^{31}P -Signale im erwarteten, für Pentakoordination charakteristischen Hochfeldbereich beobachtet werden können.



R = Me: 52 Versuch 66
Ph: 53 Versuch 67

R = Me 54 Versuch 68
Ph 55 Versuch 69

Tabelle 17 ^1H -, ^{31}P -NMR-Daten und Gleichgewichtslage der Cycloaddukte 52 a,b und 53 a,b bei 36°C bzw. der Azaphospholiumjodide 54 und 55.

Verb.			^1H					Gleichgewichts- anteile in %
	CDCl_3	DMSO	SPMe	JPCH	δOMe^1	δOMe^2	δSMe	
<u>52a</u>	40.1	34.3	2.15(d)	13.0	3.44 ^a			60
<u>52b</u>	39.1	29.0	2.59(d)	13.0	3.76 ^a			40
<u>53a</u>	37.9 ^b				3.35	3.43		$\sim 50^b$
<u>53b</u>	35.1 ^b				3.38	3.43		~ 50
<u>54</u>	-54.2	-62.0	2.82(d)	13.5	3.56	4.03	1.73	
<u>55</u>	-43.1	-42.2			3.63	3.73	1.62	

a: zufällig isochron b: da 53 an sich schwer löslich ist, wurden die Spektren an frisch bereiteten (an 53 übersättigten) Lösungen von Ib + PhNCS aufgenommen; die relativen Konzentrationen von 53a und 53b können daher nicht verlässlich als Gleichgewichtsanteile gewertet werden.

Die Signale von 52 lassen sich aufgrund eines Vergleichs von $\delta^1\text{H}$ (PMe) mit denen des entsprechenden Methylisothiocyanataddukts 50 ($\delta = 1.88$) und des CS_2 -Addukts 66 ($\delta = 2.65$, vgl. Kap.B 3.6) zuordnen. Für die ^{31}P -Signale von 52 und 53 wird eine gleichsinnige Abstufung angenommen.

Mechanismus der Isomerisierung

Die Isomerisierung von 52 und 53 kann grundsätzlich auf zwei Wegen erfolgen: Eine Möglichkeit ist die Dissoziation in die Reaktionskomponenten, denen dann die Addition über CN oder CS offensteht. Dieser Reaktionsweg erscheint gerade angesichts der bei

Ketoneycloaddukten beobachteten Dissoziationsgleichgewichte (B 3.3.) plausibel, müßte jedoch über eine sehr kleine, NMR-spektroskopisch nicht mehr nachweisbare Gleichgewichtskonzentration der Edukte verlaufen. Eine Alternative bietet die Ringöffnung zu den Zwitterionen (A) und (B), die durch Rotation um die NC-Bindung und erneuten Ringschluß zu beiden Isomeren führt. Die Gleichgewichtsbeteiligung der Zwitterionen wird durch die Abhängigkeit von $\delta^{31}\text{P}$ von der Polarität des Lösungsmittels gestützt (Tab. 17). (A) und (B) müssen dabei durch eine Rotationsbarriere voneinander getrennt sein, da die Signale beider Isomere im polaren Solvens (DMSO) zu tieferem Feld verschoben werden und keine Mittelung der Verschiebungen beobachtet wird. Erst bei Temperaturerhöhung wird die Umlagerung 52a, 52b rasch genug, daß es zur Koaleszenz der ^1H (PMe)-Signale der isomeren Addukte kommt. Die Methylsignale von 52a und 52b koaleszieren in o-Dichlorbenzol bei 87.5°C und geben bei 120°C ein scharfes Signal ($\delta = 2.23$). In CDCl_3 tritt Koaleszenz bereits bei 78.0°C ein, wodurch eine bessere Stabilisierung der Betaine (A) und (B) in CDCl_3 angezeigt wird. Zusätzlich zugegebenes Azaphosphol Ia nimmt an der Koaleszenz nicht teil. Dadurch wird eindeutig belegt, daß die Umlagerung intramolekular und nicht über eine Rückdissoziation in Ia bzw. Ib und PhNCS erfolgt. (vgl. Abb. 12) Die beim Lösen von 52 und 53 auftretende, deutliche Gelbfärbung ist demnach auch auf die Gleichgewichtsanteile der Betaine zurückzuführen und wird nicht von Ia oder Ib hervorgerufen.

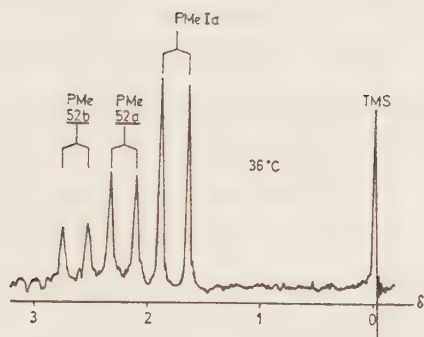
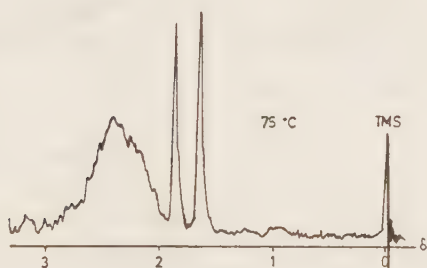


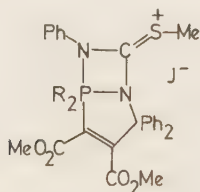
Abb.12 $^1\text{H}(\text{PMe})$ -Signale von 52a, 52b und zugesetztem Ia im Bereich des langsamen (36°C) und des raschen Austauschs (75°C) in CDCl_3



Methylierung der Phenylisothiocyanat-Addukte 52 und 53

Die Methylierung von 52 und 53 erfolgt ausschließlich am Schwefel und liefert die kristallinen Azaphospholiums Salze 54 und 55. Eine N-Methylierung kann aufgrund der beobachteten Signalverschiebung im ^1H -NMR-Spektrum (Tab. 17) ausgeschlossen werden¹⁵⁹. Wenn auch die Bildung von 54 und 55 nicht unbedingt als Abfangreaktion und damit Beweis intermediär auftretender Betaine verstanden werden muß, so ist die ausbleibende N-Methylierung der Azaphosphole Ia und Ib doch ein weiterer Beleg dafür, daß kein dissoziativer Mechanismus für die Isomerisierung von 52 und 53 verantwortlich ist.

Das Azaphospholiumsals 54 kristallisiert aus Chloroform in Form farbloser Nadeln, die 1.5 m Lösungsmittel enthalten. Aus Methylenchlorid oder DMSO bilden sich dagegen lösungsmittelfreie, gelbe Kristalle, die mit Chloroform wieder in die farblose Substanz überführt werden können. Die ^{31}P -Signale von 54 und 55 liegen, verglichen mit anderen am Stickstoff alkylierten oder acylierten Azaphospholen, ungewöhnlich hoch und verschieben sich mit der Polarität des Lösungsmittels (wenigstens bei 54) etwas zu tieferem Feld. Dafür ist eine Beteiligung der pentakoordinierten Formen 54a bzw. 55a im Rahmen eines NMR-spektroskopisch mobilen Gleichgewichts in Lösung als Ursache zu sehen:



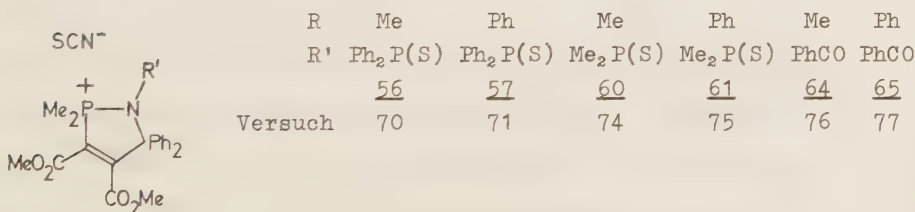
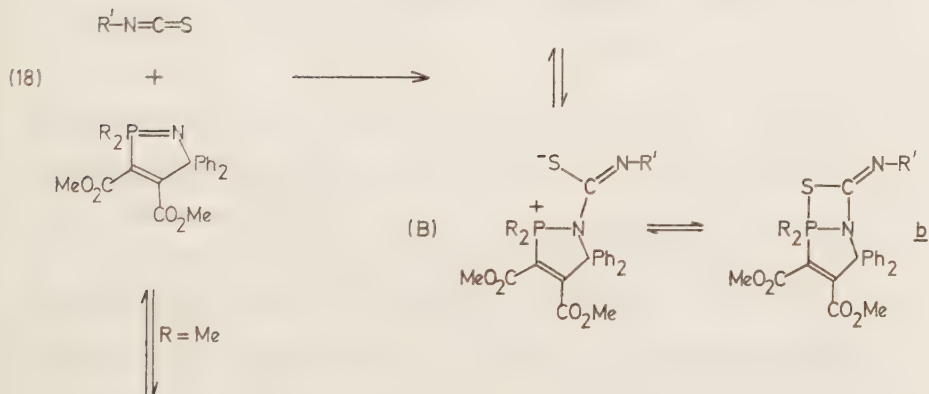
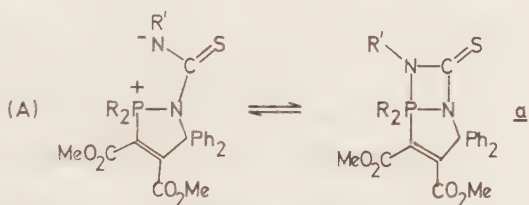
54a R = Me

55a R = Ph

3.5.3. Umsetzungen mit Thiophosphinoyl- und Benzoylisothiocyanaten

Die gegenüber Methyl- und Phenylisothiocyanat elektronenärmeren Isothiocyanate mit Benzoyl- oder Thiophosphinoylgruppen sollten das bei Phenylisothiocyanat noch etwa ausgeglichene Gleichgewicht von CN- und CS-Addition vollständig zugunsten letzterer verschieben. Darüber hinaus bot die Einführung der Thiophosphinoylgruppe die Möglichkeit, eine Beteiligung dipolarer Zwischenstufen noch eingehender an beiden Ladungszentren mit Hilfe der ^{31}P -Kernresonanz zu studieren.

Tatsächlich addieren sich Diphenyl- und Dimethylthiophosphinoyl- sowie Benzoylisothiocyanat mit ihrer CS-Bindung an die Azaphosphole Ia und Ib zu isolierbaren [2+2]-Cycloaddukten, die den bislang noch nicht verwirklichten 1.3.2λ⁵Thiazaphosphetidinring enthalten. Belegt wird dies durch intensive ν CN-Banden im IR-Spektrum zwischen 1530 und 1620 cm⁻¹.



R' Me₂P(S) PhCO
 Verb. 62 63
 Versuch: 74 76

In Lösung verschieben sich die Verhältnisse etwas zugunsten der CN-Addition a. Zwar liegen die sich einstellenden NMR-spektroskopisch wenig mobilen Gleichgewichte für $R' = \text{Ph}_2\text{P(S)}$ und PhCO noch völlig auf seiten der CS-Addition b, für $R' = \text{Me}_2\text{P(S)}$ ist jedoch eine beträchtliche (bei 61 sogar vollständige) vom Lösungsmittel abhängige Umlagerung in die CN-Addukte festzustellen.

	R	R'	LM	<u>a</u> : <u>b</u>
	Me	$\text{Me}_2\text{P(S)}$	0.9 m C_6H_6	20 : 80
	Me	$\text{Me}_2\text{P(S)}$	1.0 m CDCl_3	45 : 55
	Me	$\text{Me}_2\text{P(S)}$	1.0 m Me_2SO	40 : 60
	Ph	$\text{Me}_2\text{P(S)}$	CDCl_3	95

Während mit $\text{Ph}_2\text{P(S)NCS}$ nur die Bildung der [2+2]-Cycloaddukte⁺ beobachtet wird, liefert die Umsetzung des Azaphosphols 1a mit $\text{Me}_2\text{P(S)NCS}$ in Benzol 60% des schwerlöslichen Acylierungsprodukts 62, für den Rest die Cycloaddukte 60a und 60b in Lösung. (Versuch 74). Wird 62 in CDCl_3 gelöst, treten nach kurzer Zeit unter Gelbfärbung der Lösung im ^{31}P -NMR-Spektrum die Signale der Additions Komponenten auf. (δ 1a = -54.0; $\delta \text{Me}_2\text{P(S)NCS}$ = -61.8) Gleichzeitig wachsen die Signale der Addukte auf Kosten der übrigen an. Nach 36 Minuten bei 48°C ist das Azaphospholium-rhodanid 62 quantitativ in die isomeren Cycloaddukte 60a,b umgelagert, die das Produkt thermodynamischer Kontrolle darstellen (Versuch 74a). 62 ist nur aufgrund seiner Schwerlöslichkeit faßbar. Es löst sich so wenig in Benzol, daß es sich unter den Reaktionsbe-

⁺ [2+2]-Cycloadditionen von $\text{Ph}_2\text{P(S)NCS}$ waren bisher nur mit Carbodiimiden bekannt¹⁶⁰ (ebenfalls Addition über CS).

dingungen (30 Minuten/20°C) nur minimal (höchstens 10%, Versuch 74b) in 60 umwandelt. Die Reaktionsgeschwindigkeiten für Acylierung und Cycloaddition dürften sich demnach wie 70 : 30 verhalten. Im Verlauf einer Woche lagert sich 62 jedoch ebenfalls in Benzolsuspension in die Addukte 60a und 60b um. (Versuch 74c) Auch mit Benzoylisothiocyanat erhält man aufgrund kinetischer Kontrolle zu 64% das Substitutionsprodukt 63, das sich jedoch bei thermodynamischem Reaktionsabschluß nicht unter Rückspaltung in die Additions Komponenten zu 64b umlagert, sondern in mehrere, nicht weiter untersuchte Produkte zerfällt. Eine entsprechende N-Acylierung wird mit Diphenylazaphosphol - wohl als Folge der verringerten Nucleophilie des Phosphazenen-Stickstoffs - nicht beobachtet.

NMR-Spektren und Struktur

Die Struktur der Azaphospholiumsalze 62 und 63 wird durch ihre schlechte Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln, charakteristische IR-Banden bei 2057 cm^{-1} (62) bzw. 2060 cm^{-1} (63) und die Tieffeldverschiebung der ^{31}P - und $^1\text{H}(\text{PMe})$ -NMR-Signale belegt. (vgl. Tab. 18 und 19). Eine Zuordnung der $^1\text{H}(\text{PMe})$ -Signale ist aufgrund der deutlichen Entschirmung der zum Phosphoniumphosphor α -ständigen Protonen zweifelsfrei möglich. Die Zuordnung der ^{31}P -Signale gelingt weniger eindeutig. Für Dimethylthio-

phosphinoylgruppen vergleichbarer Struktur sind $\delta^{31}\text{P}$ -Werte zwischen -60 und -70 zu erwarten⁺, so daß die in Abb. 13 getroffene Zuordnung nahegelegt wird.

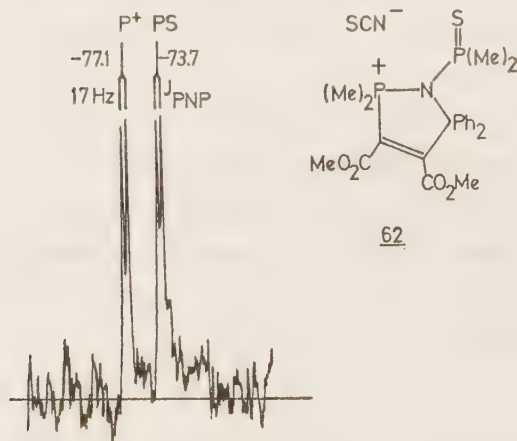
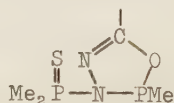
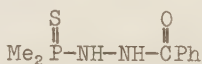
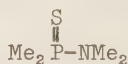


Abb. 13 ^{31}P -NMR-Signal von 62 in CDCl_3 .

Für die Cycloaddukte a (CN) und b (CS) ist der Ringschluß und die damit erreichte Pentakoordination des Brückenkopfphosphors durch die Hochfeldverschiebung der ^{31}P -Signale ausgewiesen (Tab. 18). In Benzol liegen die Verschiebungen allgemein bei noch höherem, in Dimethylsulfoxid bei tieferem Feld. ($\delta^{31}\text{P}$ -Gang etwa 20). Dies wird als geringe Gleichgewichtsbeteiligung der zwitterionischen, durch eine Rotationsbarriere voneinander getrennten Formen (A) und (B) gedeutet. Die größeren Verschiebungsdifferenzen

+



$\delta^{31}\text{P}$: -70 [110]

-67 [88]

-61 [105]

Tabelle 18 ^{31}P -NMR-Daten ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)

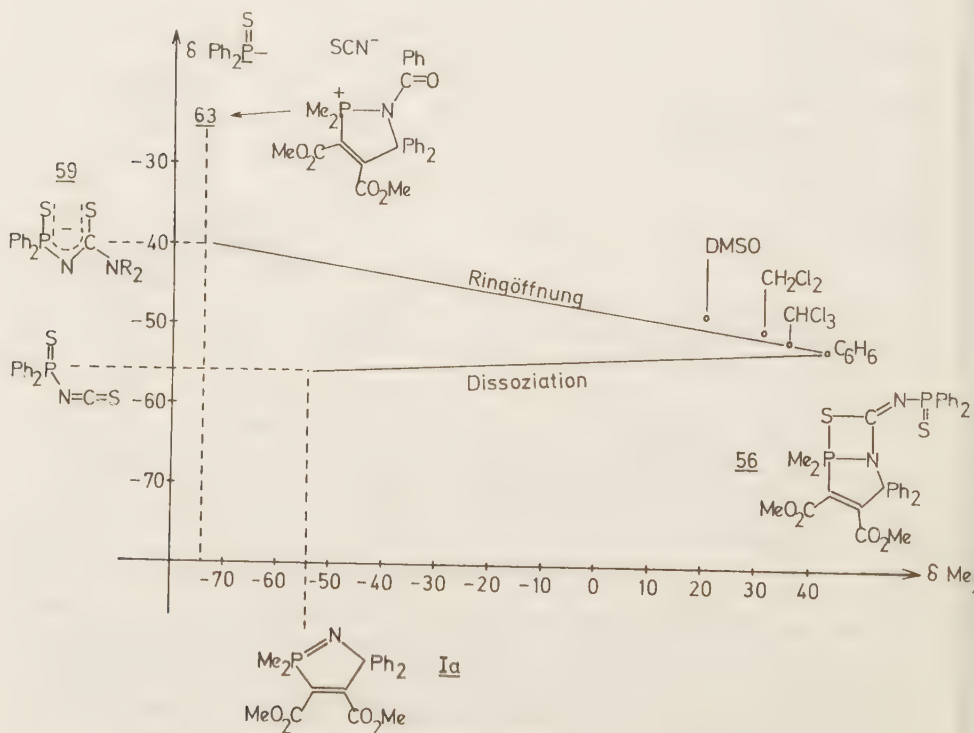
Vers.	$\delta^{31}\text{P}$	$\Delta\delta^a$	Benzol	CDCl_3	CH_2Cl_2	DMSO
<u>16</u>	Me_2P $\text{Ph}_2\text{P(S)}$	22.8 4.3	43.5 -52.5 (0.28)	36.1 -51.8 (0.55)	31.6 -50.4 (0.58)	20.7 -48.5 (0.64)
<u>21</u>	Ph_2P $\text{Ph}_2\text{P(S)}$				33.4 ^e -50.7	
<u>60a</u>	Me_2P	19.0	39.0	33.7		20.0
<u>60a</u>	Me_2P $\text{Me}_2\text{P(S)}^d$	11.2	24.0 -53.0 (0.30)	19.7 -54.0 (1.04)		12.8 -53.0 (1.00)
<u>61a</u>	Ph_2P $\text{Me}_2\text{P(S)}$			31.9 ^e -54.0		
<u>64a</u>	Me_2P	20.3 19.1 ^b	36.4 (0.53)	31.2 (0.71)	24.0 (0.75)	15.1 (0.62)
<u>65a</u>	Ph_2P	3.3 ^c		32.3 (0.57)	30.0 (0.61)	27.0 (0.52)
<u>62</u>	Me_2P^+ $\text{Me}_2\text{P(S)}$			-77.1 ^f -73.7		
<u>63</u>	Me_2P^-			-73.5		

a: Verschiebungsdifferenz zwischen Benzol und DMSO b: $\Delta\delta$ zwischen CDCl_3 und DMSO c: ^{31}P in 60a und 60b zufällig isochron
d: die Substanz ist schlecht löslich und konnte nur unmittelbar nach Zusammengeben der Reaktionspartner gemessen werden.

f: $J_{\text{PNP}} = 17 \text{ Hz}$

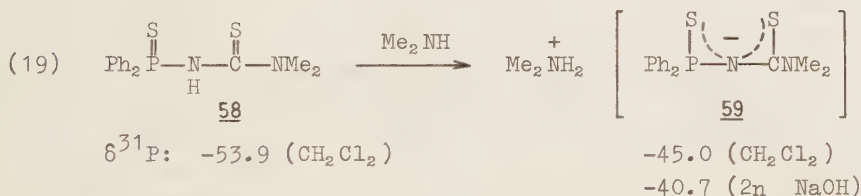
$\Delta\delta$ der Addukte mit Acylisothiocyanaten gegenüber 52 (vergl. Tab. 17 Seite 98) weisen auf einen weiter erhöhten Anteil der Betaine hin, der mit einer besonders guten Stabilisierung der negativen La-

dung zu verstehen ist. Ebenso nimmt die Beteiligung der Betaine mit abnehmender Akzeptorqualität des Brückenkopfphosphors zu. (vgl. $\delta^{31}\text{P}$ von 64b und 65b) Die nur schwach ausgeprägte Verschiebungsänderung $\Delta\delta$ des Thiophosphinoylphosphors in 56 liefert bei genauer Betrachtung einen weiteren Beleg für die Existenz der Zwitterionen (A) und (B). Dies soll die folgende Graphik verdeutlichen:



Wäre ein NMR-spektroskopisch rascher Austausch des Addukts 56 mit den Dissoziationskomponenten (Ia und $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NCS}$ in der Graphik) für die Verschiebungsänderung verantwortlich, müßte sich das Signal des Thiophosphinophosphors mit zunehmender Dissoziation der Verschiebung des nichtkoordinierten Isothiocyanats

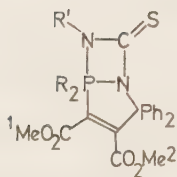
bei -56.6 ppm, dasjenige des Brückenkopfphosphors Me_2P aber der Verschiebung des Azaphosphols Ia (-54.0 ppm) annähern, die Verschiebungsänderung somit längs der mit 'Dissoziation' bezeichneten Geraden verlaufen. Man findet jedoch mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels einen gerade entgegengesetzten Gang der Verschiebung in Richtung auf diejenige der Modellssubstanzen 59 und 63 bei vollständiger Ringöffnung zum Bétain. Die Hochfeldverschiebung des Thiophosphinoylsignals ist also auf eine erhöhte Gleichgewichtsbeteiligung der Zwitterionen (A) und (B) zurückzuführen und damit dem Übergang vom neutralen Dimethylaminoaddukt 58 des Thiophosphinoyl-isothiocyanats zum deprotonierten Thiophosphinat-Anion 59 direkt vergleichbar³⁴⁾. Versuche 72,73)



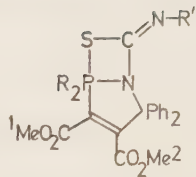
Wie im Fall des Phenylisothiocyanat-addukts 52, wird auch bei 60a und 60b die Isomerisierung mit steigender Temperatur rascher. Die Protonen der Methoxy- und Brückenkopfmethylgruppen sind bei den isomeren Addukten isochron. Ihre ^1H -NMR-Signale bleiben daher (im Gegensatz zu 52) bei erhöhter Austauschgeschwindigkeit unbeeinflusst, während sich die inäquivalenten Methylprotonen der Thiophosphinoylgruppe (Tab. 19) zunehmend verbreitern und in Chloroformlösung bei 70°C koaleszieren. Die Signale von zugesetztem Azaphosphol Ia nehmen wie bei 52 am Gleichgewicht 60a $\rightleftharpoons$ 60b nicht teil und bestätigen damit die intramolekulare Isomerisierung.

Tabelle 19

^1H -NMR-Daten der
Thiophosphinoyl- und
Benzoylisothiocyanataddukte.



a



b

Verb.	$\delta\text{PMe(R)}$	$J\text{PCH(R)}$	$\delta\text{PMe(R')}$	$J\text{PCH(R')}$	δOMe^1	δOMe^2
<u>56.</u>	2.50(d)	12.5			3.42	3.77
<u>57</u>					3.43	3.51
<u>60a</u>	2.59(d)	14.0	1.45(d)	14.0	3.46	3.83
<u>60b</u>	2.59(d)	14.0	2.03(d)	13.5	3.46	3.83
<u>61a</u>			1.45(d)	13.0	3.43	3.55
<u>62</u>	3.09(d)	13.5	1.38(d)	13.0	3.55	4.00
<u>63</u>	2.91(d)	14.0			3.58	4.03
<u>64b</u>	2.61(d)	13.5			3.47	3.81
<u>65b</u>					3.43	3.52

B 3.6. Umsetzungen mit CS₂ und Perthiophosphonsäureanhydrid3.6.1. Umsetzungen mit CS₂

CS₂ reagiert mit Azaphospholinen bereits bei Raumtemperatur zu tetrakoordinierten Verbindungen (NMR-Versuche 78), die strukturell nicht näher untersucht wurden. Mit Dimethyl- und Diphenylazaphosphol Ia bzw. Ib können dagegen die gelben 1:1 Addukte 66 und 67 isoliert werden, die aufgrund der Hochfeldverschiebung der ³¹P-Signale als Cycloaddukte mit pentakoordiniertem Phosphor ausgewiesen sind.

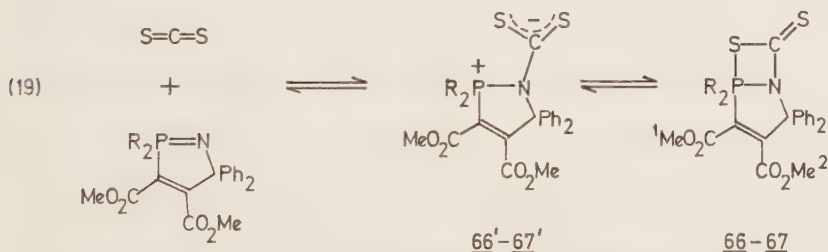


Tabelle 20 ³¹P- und ¹H-NMR-Daten von 66 und 67

Verb.	Versuch	$\delta^{31}\text{P}$	LM	Konz. (mol.l ⁻¹)	δ_{PMe}	J_{PCH}	δ_{OMe^1}	δ_{OMe^2}
<u>66</u>	79	42.9	Anisol	0.84				
		40.0	CDCl ₃	1.04	2.65(d)	12.5	3.46	3.80
		25.9	DMSO	0.90				
<u>67</u>	80	38.3	CDCl ₃	a			3.38	3.44

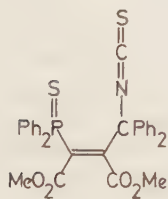
a: 67 ist in Anisol und DMSO bei 48°C nicht ausreichend löslich.

Aus der Tieffeldverschiebung des ^{31}P -Signals im polaren Lösungsmittel DMSO läßt sich eine 15-19 % ige Beteiligung des dipolaren Isomeren 66' in einem NMR-spektroskopisch mobilen Gleichgewicht abschätzen⁺.

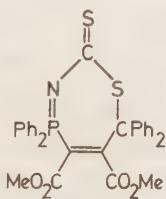
Werden die Addukte 66 und 67 in Anisol nur kurz bis zur Lösung auf etwa 100°C erwärmt, beobachtet man im ^{31}P -NMR-Spektrum neben den Adduktsignalen auch diejenigen der Azaphosphole Ia und Ib. Die Intensität der letzteren geht beim Abkühlen der Lösungen wieder zurück. Damit wird ein wenig mobiles, reversibles Dissoziationsgleichgewicht entsprechend (19) angezeigt. Längeres Erhitzen auf 130-150°C führt zur Bildung von Thermolyseprodukten mit ^{31}P -NMR-Signalen bei $\delta = -62$ (66) bzw. -53 (67). Das Thermolyseprodukt des Diphenylderivats 67 (Versuch 81), eine leuchtend gelbe, gut kristallisierende Verbindung, ist nach der osmotrischen und massenspektroskopischen Molmassebestimmung, den analytischen Daten und dem ^1H -NMR-Spektrum nach wie vor als 1:1 Addukt von CS_2 und Ib anzusprechen. In Einklang mit dem ^{31}P -Spektrum (vgl. $\delta^{31}\text{P}$ von $\text{Ph}_3\text{P}(\text{S})$: -42.6) sind daher die Strukturalternativen 67a-67c zu diskutieren. Das Isothiocyanat 67a, als Produkt einer Cycloreversion vom 'Wittig-Typ' eigentlich erwartet (vgl. B 1.), kann ausgeschlossen werden, da im IR-Spektrum keine Bande im Bereich kumulierter Doppelbindungen zu finden ist. Strukturmöglichkeit 67b hat als Insertionsprodukt von CS_2 in eine CN-Bindung bekannte Vorbilder¹⁴⁵. Eine intensive IR-Bande bei

⁺ Erwartungswert für 66 $\delta = +44$ bis $+50$ (vgl. $\delta^{31}\text{P}$ von 56, Tab.18 Seite 103), für ein Betain entsprechend 66' $\delta = -74$ (vgl. Kap. 3.5.3 und 3.6.2)

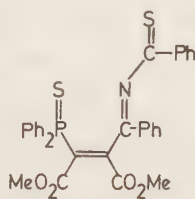
1590 cm^{-1} , die einer C=N-Schwingung zuzuordnen ist, ist jedoch mit 67b nicht zu vereinbaren. Diese Bande und die massenspektrometrische Fragmentierung mit der durch metastabile Übergänge belegten Abspaltung von Ph_2PS und S (ein Bruchstück Ph_2PN wird nicht beobachtet) machen Struktur 67c wahrscheinlich, die formal aus 67a unter 1.3-Phenylwanderung entstanden ist und damit der Umlagerung des Isocyanataddukts 46 gleicht (vgl. Kap. B 3.4.2).



67a



67b

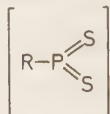


67c

3.6.2. Umsetzungen mit Perthiophosphonsäureanhydrid.

Perthiophosphonsäureanhydride haben durch ihre hohe Reaktivität gegenüber nucleophilen Agentien wie Alkoholen^{162,163}, Mercaptanen¹⁶³, Aminen¹⁶³, Phosphenen¹⁶³ und Grignard-Verbindungen^{164,165} durch Cyclokondensationen¹⁶⁶ und -additionen mit Dienen¹⁶⁷, Cyanamiden¹⁶⁸, Inaminen¹⁶⁹, α,β ungesättigten Ketonen¹⁶⁴ und 1.3.Dipolen^{93,170} erhebliche Beachtung gefunden (vgl. dazu Kap. C 3.2.) Ihr Verhalten entspricht formal dem von (nicht faßbaren) mono-

meren Dithio-metaphosphonsäuren



und - da sich allgemein C und RP vertreten können - weitgehend dem von CS₂, so daß ihre Verwendung als Cycloadditionskomponente nahegelegt wird.

Setzt man Dimethylazaphosphol Ia und Methylperthiophosphonsäureanhydrid im Molverhältnis 1:1 um, erhält man das farblose Addukt 68, das sich in Benzol, Chloroform und Dimethylsulfoxid unter Gelbfärbung löst (Versuch 82). Das ³¹P-Signal des Brückenkopfphosphors ist stark von der Polarität des Lösungsmittels abhängig (Tab. 21) und läßt den raschen Wechsel der zwitterionischen Form 68' mit der kovalenten Struktur 68 erkennen. Auch in Benzol ist 68 allerdings nur zu etwa 40 % beteiligt⁺. Durch Methylierung am Schwefel entsteht quantitativ das Azaphospholiumjodid 69. Der Übergang zum Phosphoniumsalz ist im ³¹P-Spektrum mit einer charakteristischen Verschiebung des Dimethylphosphorsignals, im ¹H-NMR-Spektrum der P-Methylsignale (Me¹ und Me²) zu tiefem Feld verbunden. Die Asymmetrie des Dithiophosphors, die bei 68 infolge des raschen Wechsels mit 68' nicht erkennbar wird, führt bei 69 zur Diastereotopie der Methylgruppen des Brückenkopfphosphors, d.h. zu verschiedenen Signalen für PMe¹ und PMe².

⁺ Als Grenzwerte sind dabei für 68'-74 ppm und für 68 + 43 ppm (vgl. Tab. 20) zugrundegelegt.

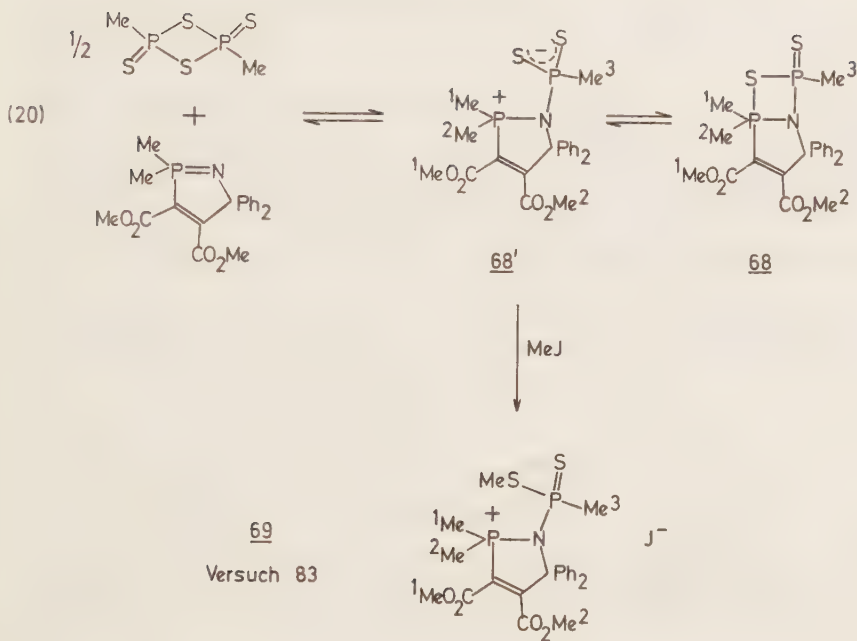
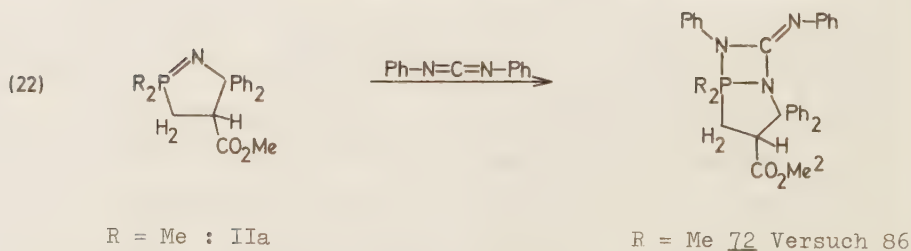
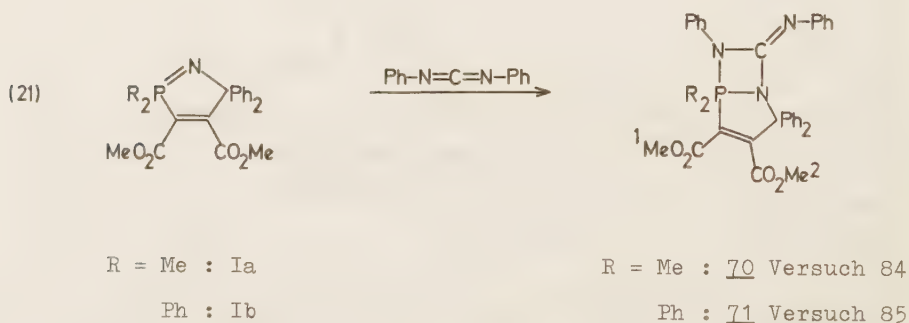


Tabelle 21 ^{31}P - und ^1H -NMR-Daten von 68 und 69.

Verb.	^{31}P			^1H			
	$\delta \text{Me}_2\text{P}$	$\delta \text{MeP}(\text{S})$	LM	δPMe^1	δPMe^2	δPMe^3	δSMe
<u>68</u>	-28.3	-81.2	C_6H_6	2.80(d) 1.06(d)			
	-36.8	-84.2	CDCl_3				
	-48.5	-80.6	DMSO				
<u>69</u>	-74.0	-84.3	CDCl_3	3.06(d)	3.26(d)	1.42(d)	2.31(d)
	δOMe^1	δOMe^2	J_{PCH^1}	J_{PCH^2}	J_{PCH^3}	J_{PSCH}	
	<u>68</u>	3.45	3.80	12.8	12.8	12.2	
	<u>69</u>	3.54	4.03	12.6	12.4	12.8	17.5

B 3.7. Umsetzungen mit Diphenylcarbodiimid

Sowohl bei den Azaphospholen Ia und Ib als auch dem Dimethylazaphospholin IIa sind die Cycloaddukte mit Diphenylcarbodiimid bei Raumtemperatur isolierbar und in Lösung durch die ^{31}P -Kernresonanzsignale eindeutig als kondensiert-bicyclische Verbindungen charakterisiert. Intensive IR-Banden im Bereich der C=N-Valenzschwingung belegen diese Struktur auch für den festen Zustand.



Die Ringöffnung zum Betain wird nur mehr bei 70 durch die Gelbfärbung von Lösungen der farblosen Substanz und eine geringfügige ^{31}P -Verschiebungsänderung bei zunehmender Lösungsmittelpolarität erkennbar. (Tab. 22) ^1H -NMR-Spektren in o-Dichlorbenzol

zeigen, daß selbst bei 120°C noch keine nennenswerte Zunahme der zwitterionischen Gleichgewichtsform eingetreten sein kann, da die P-Methylsignale lagekonstant sind und keine Verschiebung zu tieferem Feld beobachtet wird. Auch Dissoziation in die Reaktionskomponenten ist aufgrund eines Konkurrenzexperiments bis zu dieser Temperatur auszuschließen. (Versuch 84a)

Tabelle 22

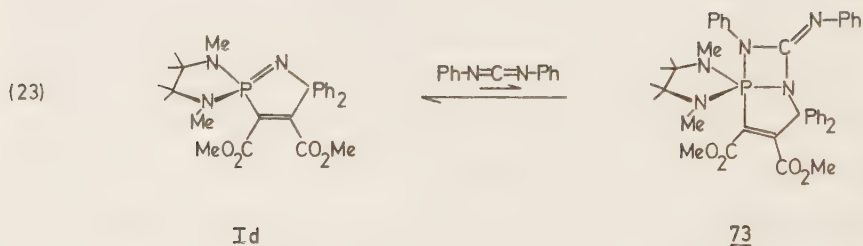
³¹P- und ¹H-NMR-Daten von 70-72 in CDCl₃ (DMSO) und IR-Daten (Nuj.-Hostafon).

IR(cm ⁻¹)				¹ H ^b						
Verb.	³¹ P	νC=N	δPMe ^a	δOMe ¹	δOMe ²	δCH	² J _{PH(R)}	J _{HCH}	J _{PCCH}	
<u>70</u>	54.4 (50.9)	1640	1.98(d)	3.47	3.77		12.7			
<u>71</u>	49.3 (49.0)	1654		3.40	3.46					
<u>72</u>	41.8	1638	1.63(d) 1.96(d)		3.10	3.98 (ddd)	11.8 12.5	6.2 ^{cis} 4.0 ^{trans}	16.0	

a: die P-Methylgruppen von 72 sind infolge der Asymmetrie an C-4 diastereotop, b: die Methylengruppe von 72 bildet den AB-Teil eines ABMX-Spinsystems. Er liegt zwischen δ = 1.16-1.61 und wird fast völlig von PMe¹ verdeckt. Die Kopplungen J_{PCH} und J_{HCH} sind daher dem Spektrum nicht zu entnehmen.

Mit dem Bis(dimethylamino)azaphosphol Ic reagiert Diphenylcarbodiimid nicht. Mit dem vergleichbar substituierten, aber spirocyclischen Azaphosphol Id entsteht in Lösung ein Gleichgewicht, das jedoch bei Raumtemperatur und äquimolarem Ansatz vollständig

auf seiten der Edukte liegt.

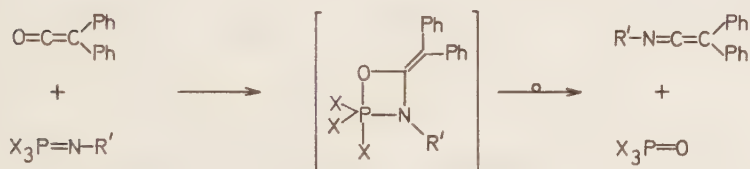


Eingefrorene Proben mit großem Überschuß Carbodiimid, die während der Messung im NMR-Gerät auftauen konnten, zeigten die Signale von Id ($\delta = -52.0$) und dem Cycloaddukt 73 ($\delta = +37.7$) nebeneinander. Bei 48°C wird nur noch das Signal von Id beobachtet. Die Isolierung von 73 gelang nicht.

B 3.8. Umsetzungen mit Diphenylketen

Ketene reagieren mit Olefinen, Acetylenen, Carbonylen, Azomethinen, Isocyanaten, Azo- und Nitroverbindungen fast ausschließlich unter Cycloaddition über die C=C-Bindung¹⁴⁵. Zu den seltenen Ausnahmen zählen die Ketendimeren und das Addukt von Bis(trifluormethyl)keten an einen elektronenarmen Enoläther. Mit Phosphinimininen sollte nach dem 'Prinzip des maximalen Gewinns an σ -Bindungsenergie'¹⁷¹ C=O-Addition des Ketens eintreten. (Einfachbindungsenergie PO: 84 kcal mol^{-1} ; PC: 63 kcal mol^{-1}). Die Umsetzung von Phosphinimininen mit Ketenen zu Phosphinoxiden und Ke-

teniminen wurde bereits von H. Staudinger und Mitarbeitern untersucht^{3,26b} und in jüngerer Zeit präparativ genutzt^{172,174}. Die Reaktion legt eine Addition des Ketens über die CO-Bindung nahe und Staudinger formuliert dementsprechend einen PNCO-Vierring als Zwischenstufe, ohne ihn freilich belegen zu können:



Aus der Umsetzung der Azaphosphole Ia und Ib mit Diphenylketen konnten jetzt gelbe, kristalline 1:1 Addukte der für die Zwischenstufe angenommenen Struktur isoliert werden. Die Hochfeldverschiebung ihres ³¹P-Signals beweist die Pentakoordination des Phosphors. Dem Betrage nach belegt sie außerdem die CO-Addition des Ketens, d.h. einen Phosphorligandensatz wie in den Ketonaddukten an Ia und Ib (vgl. Kap. B 3.3.), für die ebenfalls δ³¹P-Werte um +40 gefunden werden. Auch das IR-Spektrum belegt die CO-Addition. Die beiden P-Methylgruppen in 74 sind ¹H-NMR-spektroskopisch äquivalent und ihre PCH-Kopplung entspricht einer äquatorialen Lage. Der Bicyclus ist also meridional an die trigonale Bipyramide des Brückenkopfphosphors angegliedert, was bei einer CO-Addition auch von der Polaritätsregel vorausgesagt wird. In kristalliner Form sind die Cycloaddukte 74 und 75 bei Raumtemperatur haltbar, nicht jedoch in Lösung. In Chloroform bei 48°C, ist nach 5 min 74 etwa zur Hälfte, 75 vollständig zerfallen.

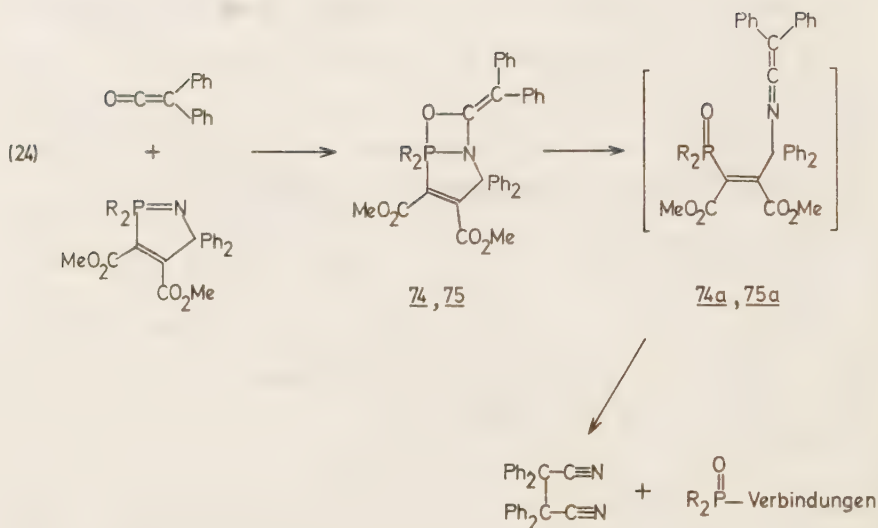
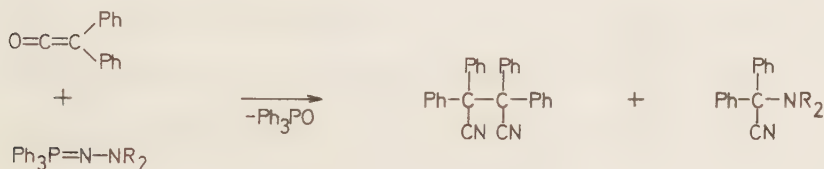


Tabelle 23 ^{31}P - und ^1H -NMR-Daten von 74 und 75

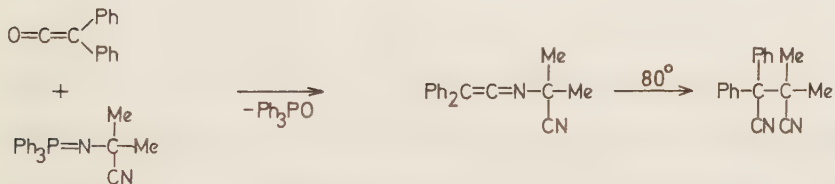
R	Ver.	Verb.	^1H (CDCl_3)				$\delta^{31}\text{P}$ (CDCl_3)
			δPMe	δOCH_3^1	δOCH_3^2	J_{PCH}	
Me	87	<u>74</u>	2.13	3.35	3.74	12.5	+40.8
Ph	88	<u>75</u>		3.20	3.24		+40.1

Wie die ^{31}P -NMR-Spektren der Lösungen zeigen, verläuft der Zerfall von 74 und 75 nicht einheitlich und die durch Ringöffnung des Bicyclus erwarteten Ketenimine 74a bzw. 75a sind NMR- und IR-spektroskopisch nicht nachzuweisen. Als einziges Zerfallsprodukt konnte Tetraphenylbernstainsäuredinitril in guter Ausbeute isoliert werden (Versuch 89), so daß auf einen für Ketenimine ungewöhnlichen und bisher nur bei einigen acyclischen Phosphinimininen^{173,174} beobachteten Umlagerungsprozeß geschlossen

werden kann. E.Zbiral und J.Schweng fanden z.B. bei der Reaktion von Diphenylketen mit N-(Azabicyclo[4.1.0]heptyl)-triphenylphosphinin neben Triphenylphosphinoxid ebenfalls das erwähnte Bernsteinsäuredinitril und Azabicyclo[4.1.0]heptyl-diphenylacetonitril



bzw. ein unsymmetrisch substituiertes Dinitril bei folgender Umsetzung.



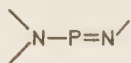
Gestützt auf stereochemische Untersuchungen von L.A.Singer und K.W.Lee¹⁷⁴ wird eine über Radikalpaare verlaufende Gerüstumlagerung diskutiert, die auch bei 74 und 75 den uneinheitlichen Zerfall⁺ sowie die Bildung des Tetraphenylbernsteinsäuredinitrils aus der Rekombination von Diphenylcyanmethyl-Radikalen erklären würde. Die intermediär auftretenden Ketenimine 74a und 75b zerfallen offenbar so rasch, daß ihre geringe Konzentration zum IR-spektroskopischen Nachweis nicht ausreicht.

⁺ Die nicht isolierten Zerfallsprodukte weisen sich im ³¹P-Spektrum als Phosphinoxide RMe₂P(O) (δ = 44.4, -46.3, -49.2) bzw. RPh₂P(O) (δ = -27.9) aus.

B 3.9. Umsetzungen mit σ^2 - und σ^3 -Phosphazenen

3.9.1. Umsetzungen mit einem Aminoiminophosphan

Mit der Synthese und Isolierung¹⁷⁵ der ersten -teilweise beachtlich stabilen - σ^2 -Phosphazene wurde die klassische Phosphazenchemie (σ^4) um eine außerordentlich reaktionsfähige Verbindungsklasse bereichert, die in jüngster Zeit auch auf cyclische Vertreter erweitert werden konnte^{96,99,176,177}.

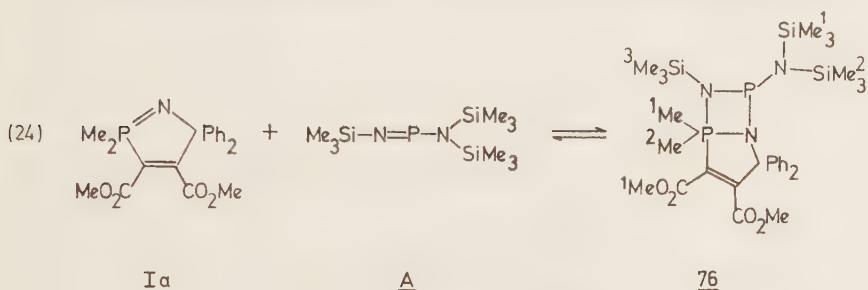


σ^2 (und auch σ^3)-Phosphazene sind Phosphor-Stickstoffverbindungen mit polarer $3p\pi(\text{P})-2p\pi(\text{N})$ -Bindung, deren Chemie durch die beträchtliche Elektrophilie des Phosphors bestimmt wird. Neben 1.1-Additionen mit Halogen¹⁷⁸, Alkylhalogeniden^{178,179}, CCl_4 ¹⁷⁸ und Alkoholen¹⁷⁹ kennt man eine Reihe von 1.2-Additionen mit Phenolen¹⁷⁹, Thiophenolen¹⁷⁹ und Elementhalogeniden¹⁷⁸⁻¹⁸⁰. Außer der Dimerisierung einiger Vertreter¹⁷⁵ ist jedoch erst eine [2+2]-Cycloaddition bekannt¹⁸¹, und zwar mit einem σ^3 -Phosphazen.

Die Additionsfreudigkeit der 1.2-Azaphosphole mit der hohen Reaktivität der zweifach koordinierten Phosphazene zu verbinden, schien daher reizvoll und wurde am Beispiel der Azaphosphole Ia-c untersucht.

Das Dimethylazaphosphol Ia bildet mit A, einem ausschließlich silylsubstituierten σ^2 -Phosphazen, das farblose, hydrolyseempfindliche Cycloaddukt 76, das in Lösung mit den Additionskomponenten im Gleichgewicht steht. Aus konzentrierten Acetonitrillösungen kristallisiert das Addukt aus, während schon Waschen der Substanz

mit n-Pentan wieder zur vollständigen Dissoziation führt. (Versuch 90)



NMR-Spektren und Struktur.

Tabelle 24

^{31}P - und ^1H -NMR-Daten von 76 in 0.98 m CDCl_3 -Lösung

^{31}P (48°C)		^1H (-20°C)					
δP^5	δP^3	δPMe^1	J_{PCH^1}	δPMe^2	J_{PCH^2}	δOMe^1	δOMe^2
72.9	-104.0	1.95(d)	11.5	2.03(d)	11.5	3.44	3.81
		δSiMe_3^1	δSiMe_3^2	δSiMe_3^3	J_{PNSiCH}		
		0.06(d)	0.03	0.22	3.5		

Im ^{31}P -NMR-Spektrum findet man neben dem Hochfeldsignal des pentakoordinierten Brückenkopf-Phosphors von 76 und dem Signal des Phosphinphosphors auch die Signale der Additionskomponenten Ia ($\delta = -54$) und A ($\delta = -325$). Der Austauschprozeß ist also bei etwa 48°C nicht sehr mobil. Das ^1H -Spektrum mit seinen geringen Ver-

Schiebungsdifferenzen zeigt nur unterhalb 20°C die P-Methylgruppen von Ia und 76 wie auch die Trimethylsilylgruppen von A und 76 jeweils als getrennte Signale (Tab.24, Abb.14 und 15). Erste-
re sind wegen der Asymmetrie des σ^3 -Phosphors diastereotop.

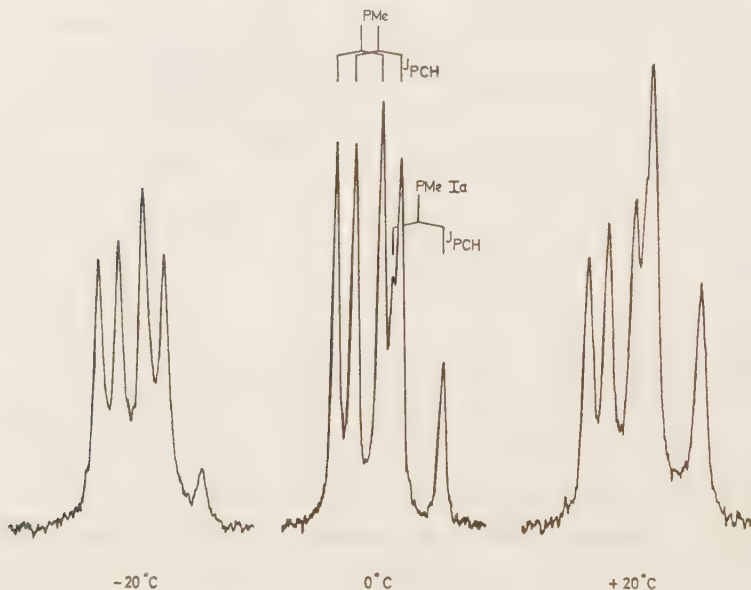


Abb. 14

Methylbereich
des ^1H -NMR-
Spektrums von
76 in 0.98 m
 CDCl_3 -Lösung

Zur Ermittlung der Gleichgewichtslage wurde der unverdeckte Sig-
nalteil des P-Methyldoubletts von Ia herangezogen.

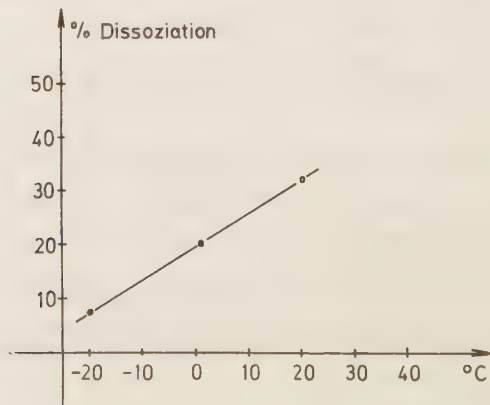
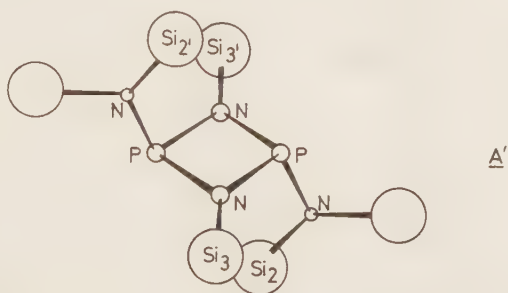


Diagramm 5

Gleichgewichtslage
einer 0.98 m CDCl_3 -
Lösung von 76

Die Bis(trimethylsilyl)aminogruppe von 76 liefert im ^1H -Spektrum zwei Signale. Dies ist auf eine behinderte Rotation um die PN-Bindung zurückzuführen. Bei 76 sollten daher ähnliche strukturelle Verhältnisse wie im Dimeren von A, dem trans-Diazadi-phosphetidin A', vorliegen, dessen ungewöhnlich hohe Rotationsbarriere (> 27 kcal/mol) von einer durch Röntgenstrukturanalyse¹⁸² gesicherten sterischen Fixierung der Silylgruppen Si^2 und $\text{Si}^{2'}$ zwischen Si^3 und $\text{Si}^{3'}$ verursacht wird.



Wie bei A' koppeln nur die Protonen der einen Trimethylsilylgruppe von 76 erkennbar mit dem Phosphor, vermutlich diejenige, die auf Deckung mit dem freien Elektronenpaar des σ^3 -Phosphors steht. (Vgl. Abb. 15) Mit steigender Temperatur wird das Dissoziationsgleichgewicht sowohl zugunsten der Ausgangsverbindungen verschoben als auch mobiler. Ohne daß ein genauer Koaleszenzpunkt anzugeben ist, beobachtet man bei 70°C nur noch gemittelte Signale für alle Gleichgewichtspartner. Die P-Methylsignale fallen zu einem Dublett bei $\delta = 1.86$ ($J_{\text{POCH}} = 13.5$ Hz), die Silylsignale zu einem Singulett bei $\delta = 0.30$ zusammen. (vgl. Abb. 15) Damit wird neben der Mobilität der Dissoziation ein rascher Platzwechsel der Silylgruppen von 76 bzw. A angezeigt, wie er schon vom ungebundenen Aminoiminophosphan A bekannt ist¹⁸³.

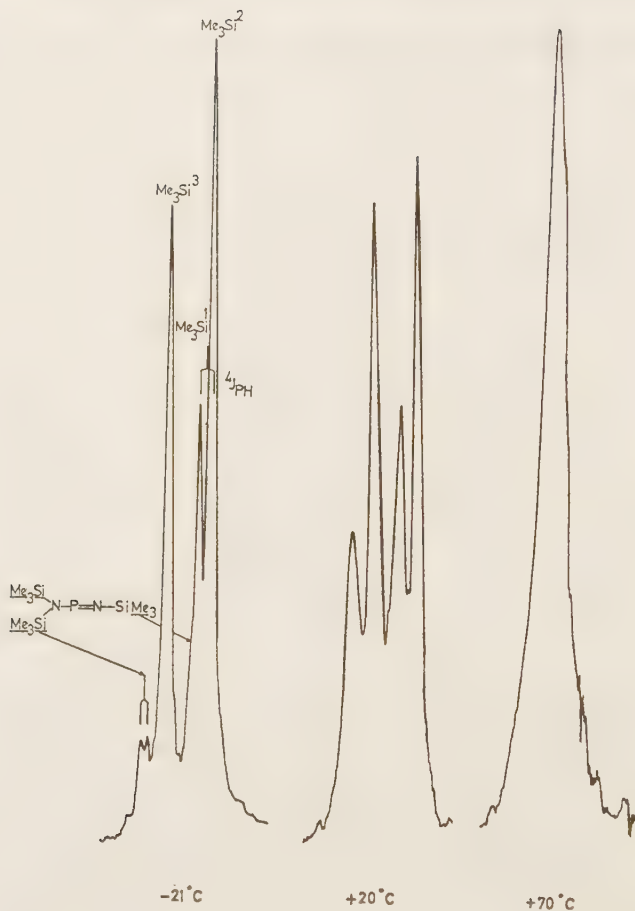


Abb. 15 Silylbereich des ^1H -NMR-Spektrums von **76** (0.98 m CDCl_3)

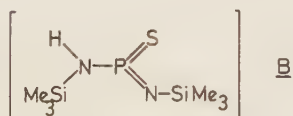
Mit den Azaphospholen **Ib** und **Ic** ließ sich spektroskopisch keine Reaktion nachweisen. In Anbetracht der schon bei **76** beobachteten Dissoziation ist dies nicht überraschend.

3.9.2. Schwefelung

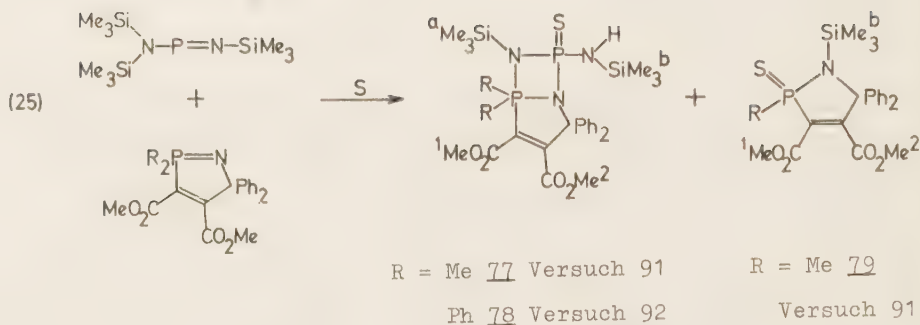
Phosphor der Koordinationszahl 3 wird durch Schwefel im allgemeinen leicht oxidiert. W. Zeiß konnte zeigen¹⁸⁴, daß dies auch für λ^3, λ^5 -Diazadiphosphetidine gilt:



Setzt man die Azaphosphole Ia und Ib mit dem Aminoiminophosphan A und Schwefel in äquimolaren Mengen bei Raumtemperatur um oder löst (im Falle von Ia) das Cycloaddukt 76 in Chloroform und gibt Schwefel zu, werden überraschenderweise nicht die erwarteten Cycloaddukte 77' und 78' gebildet, sondern die um eine Silylgruppe ärmeren und dafür am Stickstoff protonierten Verbindungen 77 und 78 - formal die Cycloaddukte des bisher unbekannten 6^3 -Phosphazens B:



Bei der Reaktion des Dimethylazaphosphols Ia kann außerdem das 2-Methyl-1.2 λ^5 -azaphospholinsulfid 79 isoliert werden. (Versuch 91)



Spektren und Struktur

Zusammensetzung und Struktur der Verbindungen 77, 78 und 79 kann aus den ^{31}P -, ^1H -NMR- und IR-Spektren eindeutig abgeleitet werden.

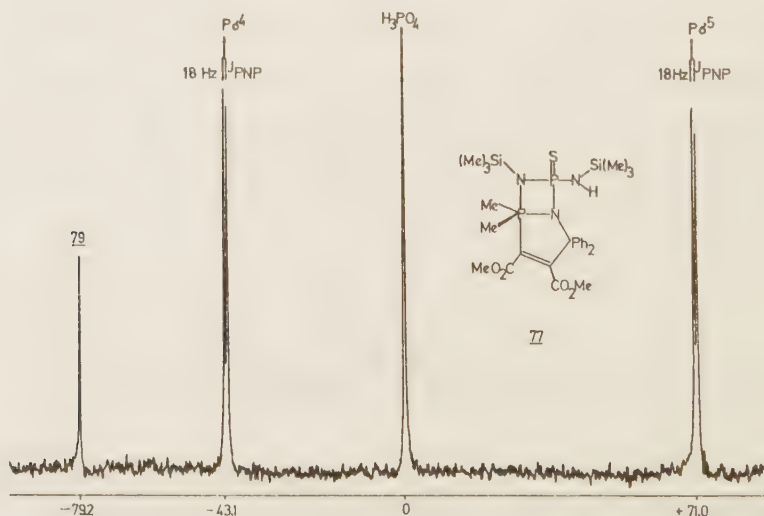


Abb. 16 ^{31}P (FT)-NMR-Spektrum der Reaktionslösung von 77 (CHCl_3)

Reaktionsmechanismus

Schon das zu 7% isolierte (und in höherem Maß gebildete, vgl. Abb. 16) Entalkylierungsprodukt 79 zeigt, daß ein ungewöhnlicher und bei δ^2 - bzw. δ^3 -Phosphazenen bisher nicht beobachteter Reaktionsverlauf für die Bildung von 77 und 78 verantwortlich sein muß. Eine hydrolytische Entsilylierung bzw. Protonierung kann ausgeschlossen werden, da die bekannten Hydrolyseprodukte von Ia,b bzw. A¹⁷⁹ auch spektroskopisch nicht nachzuweisen sind. Es stellte sich die Frage, ob nicht das Lösungsmittel als Protonendonator fungiert. Die Umsetzung von Ib mit A und Schwefel wurde daher bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen in Deuteriochloroform wiederholt (Versuch 93) und in guter Ausbeute das am Stickstoff zu etwa 85% deuterierte Cycloaddukt 78a erhalten. Wie erwartet, wird die ν_{NH} -Bande im IR-Spektrum von 78 bei 78a um 870 cm^{-1} zu tieferen Wellenzahlen verschoben (Abb. 17) und auch im ^1H -NMR-Spektrum zeigt sich der Deuteriumeinbau am Verschwinden des NH-Signals.

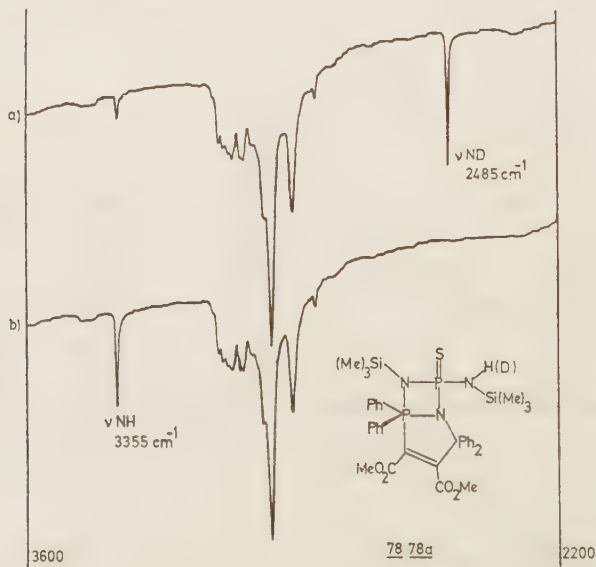
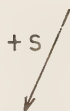
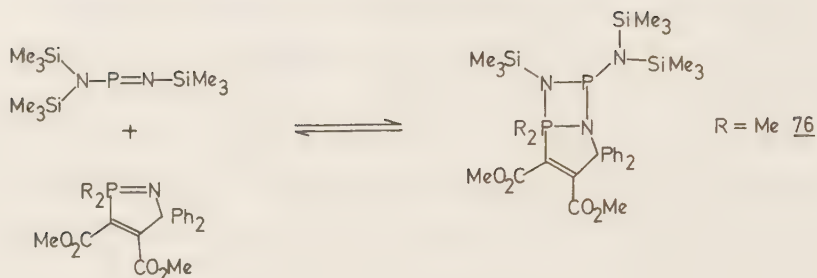


Abb. 17

IR-Spektrum
(Hostaflon) von
78a und 78(b) zwi-
schen 2200 und
 3600 cm^{-1}

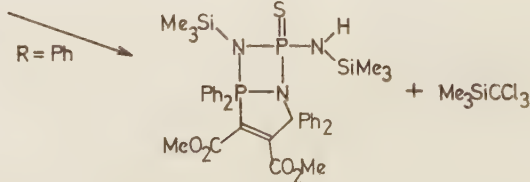
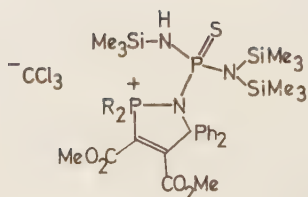
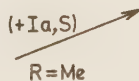
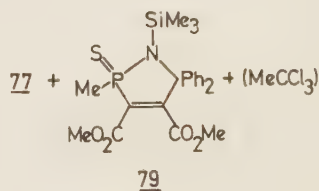
Da in die undeuterierte Verbindung 78 unter gleichen Bedingungen beim Lösen in Deuteriochloroform kein Deuterium eingebaut wird (Versuch 94), muß sich im Zuge der Reaktion ein nucleophiles Zentrum ausbilden, das die Proton- bzw. Deuteriumabstraktion aus CHCl_3 (CDCl_3) erlaubt. Damit wird ein Trichloromethylanion freigesetzt, das sowohl zur Entalkylierung des Dimethylazaphosphols Ia als auch zur Entsilylierung befähigt sein sollte. Die einleitende Schwefelung des δ^3 -Phosphors von 76 (bzw. einer geringen Gleichgewichtskonzentration des entsprechenden, nicht isolierbaren Cycloaddukts von Ib mit A) ist offenbar rascher als die Schwefelung von A. Letztere führt zu einem δ^3 -Phosphazen erhöhter Reaktivität, das sofort mit unverbrauchtem A abreagiert und monomer nicht zu fassen ist¹⁸⁸. Die ^{31}P -Signale der bekannten Schwefelungsprodukte werden jedoch auch bei überschüssigem A nicht beobachtet. Im Falle $\text{R} = \text{Me}$ schaltet sich das im Gleichgewicht mit 76 noch vorhandene Ia in die Entsilylierung ein (oder setzt sich womöglich mit $\text{Me}_3\text{SiCCl}_3$ ¹⁸⁷ unter Silylierung um). Das dabei resultierende N-Silylazaphospholin wird dann geschwefelt. Ich schlage daher folgenden Reaktionsverlauf vor, zu dessen Absicherung noch weitere mechanistische Untersuchungen erforderlich sind. Versuche mit aprotischen Lösungsmitteln (Benzol, THF) führten bisher zu keinem interpretierbaren Ergebnis.



R = Me 77'

= Ph 78'

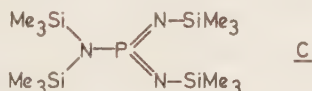
CHCl₃



78

3.9.3. Umsetzungen mit einem σ^3 -Phosphazen

Wird das σ^2 -Phosphazen A nicht mit Schwefel, sondern der dazu isosteren Iminogruppe oxidiert, erhält man das überraschend beständige σ^3 -Phosphazen C¹⁹⁹, von dem bereits eine Reihe von [2+2]-Cycloadditionen bekannt sind²⁰⁰⁻²⁰⁵.



Im Gegensatz zum thioanalogen σ^3 -Phosphazen B reagiert C nicht mit dem diphenylsubstituierten Azaphosphol Ib. Mit Ia (R = Me) kann jedoch ein kristallines Addukt isoliert werden, dem aufgrund der analytischen und spektroskopischen Befunde - insbesondere der charakteristischen Hochfeldverschiebung des Brückenkopfphosphors im ^{31}P -NMR-Spektrum - Struktur 80 zukommen muß. Sein Diazadiphosphetidin-Ring wird von einem σ^5 - und einem σ^4 -Phosphor jeweils der Oxidationsstufe 5 gebildet. 80 ist zwar in Lösung stabiler als 76 (vgl. 3.9.1. Seite 120), in 0.77 m Methylenchloridlösung bei Raumtemperatur aber immerhin zu 14 % in die Komponenten dissoziiert. Waschen der farblosen Substanz führt wie bei 76 zur Rückspaltung in Ia und C.

NMR-Spektren

Unterhalb -30°C beobachtet man in ^1H -NMR-Spektrum von 80 für jede der beiden P-Methylgruppen ein eigenes Dublett und für jede der Trimethylsilylgruppen ein eigenes Signal. Die Anisochronie

der P-Methylgruppen geht dabei auf die Asymmetrie des 6^4 -Phosphors, die Inäquivalenz der Aminosilylgruppen auf eine behinderte Rotation zurück.

C

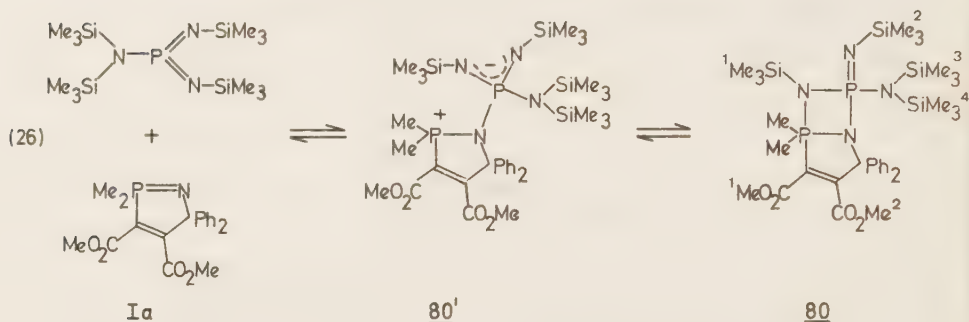


Tabelle 26

^1H - und ^{31}P -NMR-Daten von 80

$^1\text{H}^a$					$^{31}\text{P}^b$		
δ_{PMe}	δ_{PMe}	$\delta_{\text{OCH}_3^1}$	$\delta_{\text{OCH}_3^2}$	$\delta_{\text{Me}_3\text{Si}^1}$	δ_{P^5}	δ_{P^4}	J_{PNP}
2.00(d)	2.37(d)	3.22	3.70	0.05	+73.4(d)	13.7(d)	30
J_{PCH}	J_{PCH}	$\delta_{\text{Me}_3\text{Si}^2}$	$\delta_{\text{Me}_3\text{Si}^3}$	$\delta_{\text{Me}_3\text{Si}^4}$			
13.0	13.0	-0.21	0.12	0.30			

a: 0.77 m CH_2Cl_2 -Lösung bei 60 MHz und -30°C ; b: 0.77 m CH_2Cl_2 -Lösung bei 48°C

Mit steigender Temperatur verbreitern sich die P-Methylsignale, koaleszieren bei -13°C und bilden bei Raumtemperatur ein Dublett bei gemittelter Verschiebung. (Abb.18) Schon bei -20°C fallen auch zwei der Trimethylsilylsignale zu einem Signal doppelter Intensität und gemittelter Verschiebung zusammen. In beiden Fällen

läßt sich aus Koaleszenztemperatur und Verschiebungsdifferenz ein $\Delta G^\ddagger$ von 13 kcal/mol abschätzen und dementsprechend der gleiche Austauschprozeß zugrunde legen. Sowohl der Verlust der

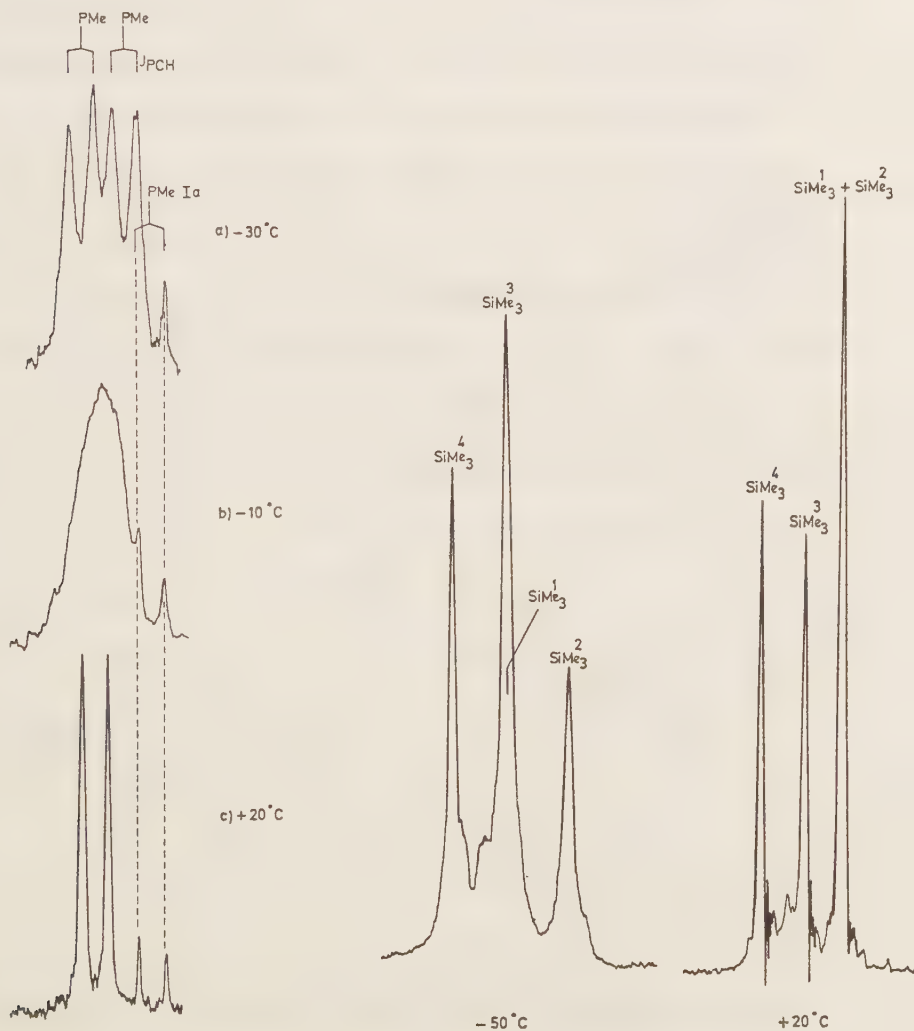
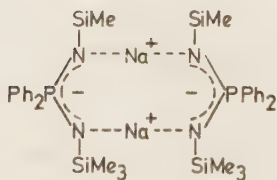
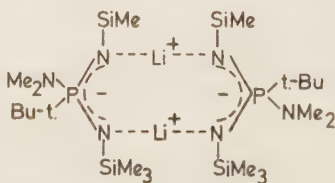


Abb. 18 ^1H -P-Methyl- und Trimethylsilylsignale von 80 in 0.77 m CH_2Cl_2 -Lösung

Asymmetrie als auch die Äquivalenz der beiden Silylgruppen sind mit einer Gleichgewichtsbeteiligung der Betainform 80' zu verstehen. Eine NMR-spektroskopisch mobile Dissoziation in die Additions Komponenten, die ebenfalls zum Verlust der Asymmetrie führen würde, kann ausgeschlossen werden, da das im Gleichgewicht mit 80 noch vorliegende Azaphosphol an der Koaleszenz nicht teilnimmt. (vgl. Abb. 18). Bestätigt wird dies auch durch die Beobachtung, daß die Inäquivalenz der Aminosilylgruppen trotz des Austauschs erhalten bleibt. Die Rotationsbarriere wird unter Bedingungen, die eine Bildung des Betains 80' durch Ringöffnung von 80 erlaubt, noch nicht überwunden. Modellbetrachtungen zeigen, daß die Silylgruppen dabei nicht ekliptisch zur Iminosilylgruppe, sondern auf 'Lücke' zwischen den Silylgruppen 1 und 2 stehen müssen. Anionen, die dem anionischen Teil von 80' entsprechen, sind nicht ungewöhnlich und in einigen Fällen mit vergleichbarer Substitution isolierbar:



[206]



[207]

Zusammenfassung der [2+2]-Cycloadditionen mit σ^2 - und σ^3 -Phosphazenen.

In den vorstehenden Abschnitten wurde gezeigt, daß die [2+2]-Cycloaddukte von Azaphospholen mit σ^2 - und σ^3 -Phosphazenen in

Lösung wieder teilweise in die Ausgangskomponenten dissoziieren. Die Ergebnisse lassen eine deutliche Zunahme der Adduktstabilität mit zunehmender Elektrophilie des σ^2 - bzw. σ^3 -Phosphazens in der Reihe A < C < B sowie steigender Nucleophilie des Azaphosphol-Stickstoffs (Ph < Me) erkennen. Mit Dimethylaminogruppen am Phosphor wird die Bedeutung der Stickstoff-Nucleophilie durch die geringe Akzeptorqualität des Phosphors überkompensiert - eine Reaktion bleibt ganz aus (vgl. B 2.1.3.).

		% Dissoziation bei 20°C und R =		
		Me	Ph	Me ₂ N
	A	32.1	100	100
	C	140	100	100
	B	0	0	100
R' = SiMe₃				
R = Me <u>76</u>				
R = Me <u>80</u>				
R = Me <u>77</u>				
Ph <u>78</u>				

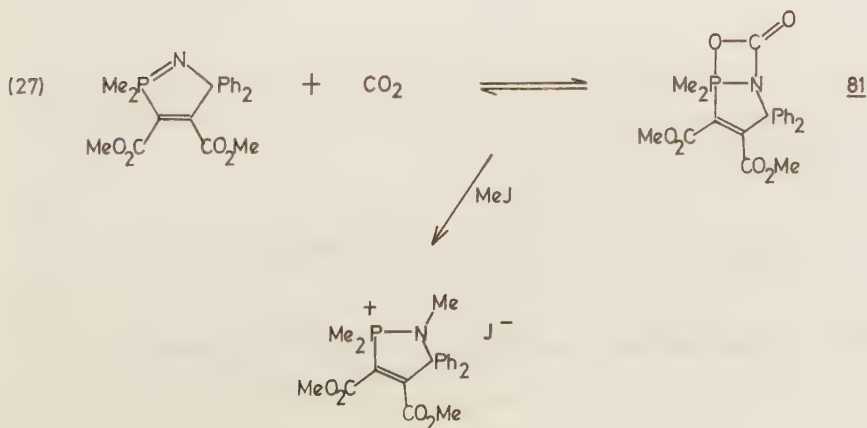
R.Appel und M.Halstenberg schrieben kürzlich dem Addukt von C mit Tris(dimethylamino)-N-methyl-phosphinimin eine mit 80 ver-

3.10. Orientierende Versuche zur Ermittlung der Stabilitätsgrenzen

Um die Grenzen der Additionsfähigkeit cyclischer Phosphinimine auszuloten, wurden aus der Vielzahl möglicher Reaktionspartner für [2+2]-Cycloadditionen noch einige Vertreter ausgewählt, von denen a.p. keine besondere Adduktstabilität mehr erwartet werden durfte.

3.10.1. Umsetzungen mit CO₂

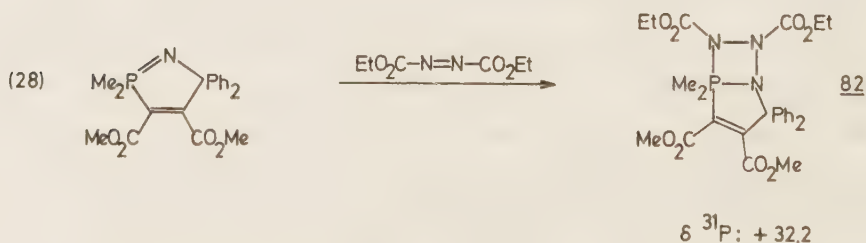
Durch Einleiten von CO₂ in eine übersättigte Lösung des Dimethylazaphosphols Ia in Chloroform/n-Pentan kann das farblose, gut kristallisierende Cycloaddukt 81 nahezu quantitativ ausgefällt werden. (Versuch 96) Im festen Zustand wird die bicyclische Struktur durch drei deutlich getrennte CO-Banden im IR-Spektrum (1716, 1730 und 1742 cm⁻¹) belegt und auch eine dipolare Struktur ausgeschlossen. In Lösung dissoziiert 81 jedoch im Rahmen eines NMR-spektroskopisch raschen Gleichgewichts teilweise in die Komponenten und gibt schon bei leichtem Erwärmen oder im Vakuum CO₂ wieder vollständig ab. Durch Methylierung wird das Dissoziationsgleichgewicht vollständig unter Bildung des Azaphospholiumjodids (Ver-



such 96a) auf die linke Seite verschoben. Da bisher keine Möglichkeit bestand, ^{31}P -Tiefstemperaturspektren aufzunehmen und bei 48°C durch die Mobilität des Austauschs und Abspaltung von CO_2 nur breite, nicht lagekonstante ^{31}P -Signale zwischen $\delta = -15.5$ und -22.7 erhalten wurden, ist eine quantitative Aussage über die Lage des Dissoziationsgleichgewichts noch nicht möglich. Mit Diphenylazaphosphol Ib reagiert CO_2 nicht.

3.10.2. Umsetzung mit Azodicarbonsäurediethylester

Die Reaktion des Dimethylazaphosphols Ia mit Azodicarbonsäurediethylester konnte nur spektroskopisch verfolgt werden. Das entstehende Triazaphospheto-azaphosphol 82 zersetzt sich schon bei Raumtemperatur unter Abspaltung von Stickstoff und Rotfärbung der Lösung (Versuch 97).

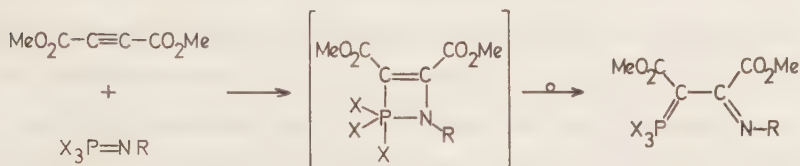


Die ^{31}P -Verschiebung zu hohem Feld belegt jedoch die bisher unbekannte Triazaphosphetid-Struktur im Addukt. Mit N,N'-trimethylsilyl-diimin reagiert Ia nicht.

3.10.3. Umsetzungen mit Acetylendicarbonsäureester und Propiolsäureester.

Acetylendicarbonsäuredimethylester reagiert mit acyclischen Phosphiniminen unter Einschiebung in die $-\text{P}=\text{N}-$ Bindung^{31,211,212}, wo-

bei als Zwischenstufe ein instabiles Cycloaddukt anzunehmen ist.



Auch der Einbau der $\text{P}=\text{N}$ -Bindung in einen Fünfring dürfte den δ^5 -Phosphor der Adduktstufe nicht mehr ausreichend stabilisieren, da hier zweiwenigapicophile Kohlenstoffatome axiale Positionen einnehmen müssen. Mit Dimethyl- und Diphenylazaphosphol bildet Acetylendicarbonsäuredimethylester oder Propiolsäuredimethylester 1:1 Addukte, die sich spektroskopisch als sieben-gliedrige, cyclische Insertionsprodukte erweisen, allerdings nur in einem Fall (85, gelb, gut kristallisierend) isoliert werden konnten.

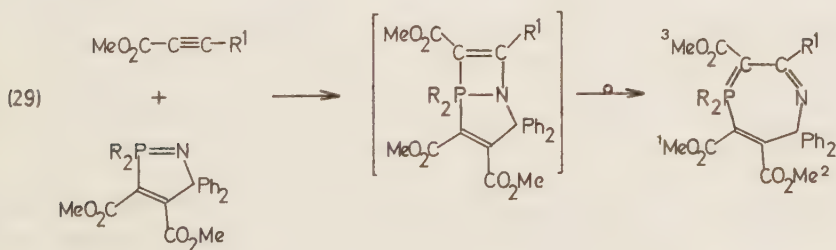


Tabelle 27 ^{31}P - und ^1H -NMR-Daten von 83-85

				¹ H						³¹ P
Vers.	Verb.	R	R ¹	δPMe	δOMe ¹	δOMe ²	δOMe ³	δOMe ⁴	J _{PCH}	δ ³¹ P
99	<u>83</u>	Me	CO ₂ Me ⁴	1.61(d)	3.16	3.50	3.81	3.73	13.0	-4.4
100	<u>84</u>	Me	H ^a	1.71(d)	3.16	3.50	3.80		13.6	-3.2
98	<u>85</u>	Ph	CO ₂ Me ⁴		3.11	3.16	3.93	3.24		-7.2

a: $\delta\text{CH}(\text{R}^1) = 8.55$; $J_{\text{PCH}} = 32 \text{ Hz}$

Die große PCCH-Kopplung²¹³ bestätigt nicht nur die Additionsrichtung des Propiolsäuremethylesters, sondern ermöglicht eine Zuordnung der übrigen Methoxysignale. Dasjenige bei tiefstem Feld (3.80-3.93 ppm) sollte entsprechend vergleichbaren Azaphospholinen⁹⁰ und Diphospholen²¹⁴ der Carbomethoxygruppe des Phosphinmethylen-Kohlenstoffs angehören, während die Signale OMe¹ und OMe² in gewohnter Weise zugeordnet wurden. Neben der ³¹P-Verschiebung, die im Bereich acyclischer Phosphinmethylen²¹⁵ liegt, sind die IR-Spektren von 85 die wichtigste Stütze der vorgeschlagenen Struktur, da eine intensive Bande bei 1559 cm⁻¹ nur einer konjugierten C=N-Valenzschwingung¹³⁰, eine ebenfalls sehr intensive Bande bei 1640 cm⁻¹ nur einer $\text{-}\overset{\text{I}}{\text{P}}\text{=C=C=O-}$ -Schwingung²¹⁶ zugeordnet werden kann, wie sie in Phosphinmethylenen vergleichbarer Struktur gefunden werden:

Tabelle 28

IR-Spektren von 85 und Vergleichswerte von acyclischen Phosphinmethylenen.

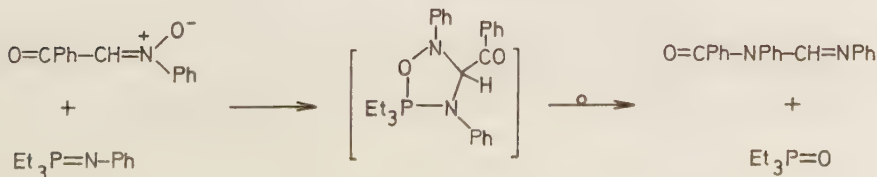
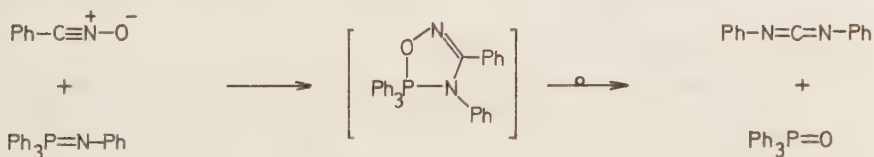
Verbindung	$\nu\text{C=O}^3$ (cm ⁻¹)	$\nu\text{C=O}^4$ (cm ⁻¹)	$\nu\text{C=N}$ (cm ⁻¹)	Lit.
<u>85</u>	1640	1727	1959	diese Arbeit
$ \begin{array}{c} {}^3\text{MeO}_2\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{CO}_2\text{Me}^4 \\ \quad \quad \quad \text{P} \quad \quad \quad \text{NR} \\ \quad \quad \quad \text{Ph}_3 \end{array} $	1625	1740	-	212
$ \begin{array}{c} {}^3\text{MeO}_2\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{Me}^4 \\ \quad \quad \quad \text{P} \quad \quad \quad \text{NPh} \\ \quad \quad \quad \text{Ph}_3 \end{array} $	1639	1724	1586	217

4. [3+2]-Cycloadditionen^{218,219} und verwandte Reaktionen.

Mit Phosphinmethylenen und Phosphiniminen wurden 1.3-dipolare Cycloadditionen wiederholt untersucht, jedoch nur bei Reaktionen der ersteren mit Nitriloxiden und Nitronen (nicht dagegen mit Nitriliminen) Addukte mit pentakoordiniertem Phosphor gefunden.



Acyclische Phosphinimine sind allgemein reaktionsträger. Sie liefern sowohl mit Nitriloxiden²²⁴ als auch C-Benzoyl-N-phenylnitron²²⁴ Folgeprodukte mit tetrakoordiniertem Phosphor:

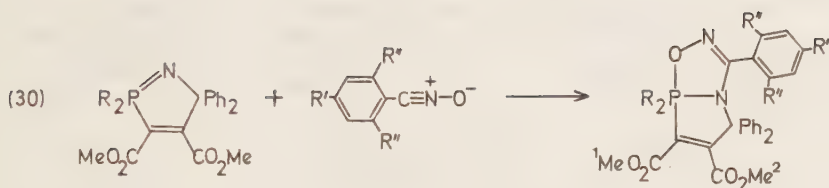


Die gesteigerte Reaktivität der Fünfringphosphinimine und die gegenüber acyclischen Phosphiniminen erhöhte Adduktstabilität bei Additionen und [2+2]-Cycloadditionen, ließ auch für Reaktionen mit 1.3-Dipolen eine Begünstigung der Pentakoordination erwarten.

4.1. Umsetzungen mit Nitriloxiden

4.1.1. Umsetzungen von Azaphospholen

Nitriloxide²²² als Beispiele für 1.3-Dipole 'mit Doppelbindung in der Sextettgrenzformel' vereinigen sich bei Raumtemperatur mit den Azaphospholen Ia und Ib zu farblosen, kristallinen Addukten. Die Dipole werden entweder 'in situ' aus Hydroximsäurechlorid mit Triethylamin freigesetzt oder im Fall des stabilen 2.4.6-Trimethylphenyl-nitriloxids in äquimolarer Menge zugesetzt. 88 fällt im Gemisch mit dem Hydrochlorid 89 (vgl. S. 31) des Azaphosphols Ib an und wird davon durch fraktionierende Kristallisation abgetrennt. Analyse, die IR-Spektren mit charakteristischen Hydrochloridbanden zwischen 2600- und 2900 cm⁻¹ sowie die Tieffeldverschiebung des ³¹P-Signals belegen 89 als Aminophosphoniumchlorid. ³¹P-NMR-Signale zwischen $\delta = +30$ und $+34$ sowie die ¹H-Spektren beweisen die bicyclische Struktur von 86-88 (Tab. 29). Für isomere, ringoffene Betaine wäre eine Verschiebung der ³¹P-Signale um etwa 100 Einheiten (ca. $\delta = -73$, vgl. S. 103), der ¹H-P-Methylsignale um etwa 1 ppm (vgl. S. 106) zu tieferem Feld zu erwarten. Auch ihre Beteiligung an einem mobilen Gleichgewicht kann ausgeschlossen werden, da keine Lösungsmittelabhängigkeit der ³¹P-Verschiebung festzustellen ist. (Tab. 29)



86-88

Tabelle 29

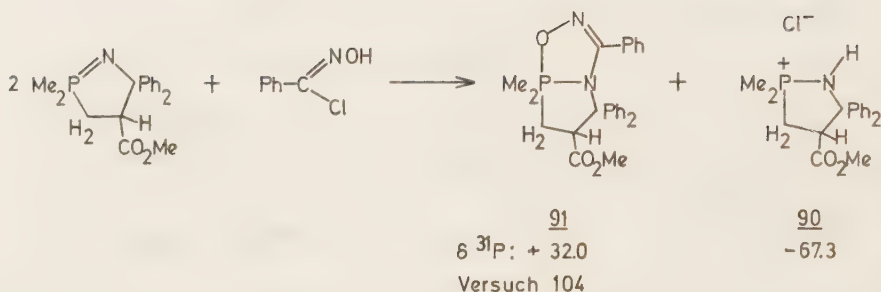
¹H- und ³¹P-NMR-Daten der [1.3.5.2λ⁵]Oxadiazaphospholino
[2,3-a][1.3.2λ⁵]azaphosphole 86-88

Verb	R	R'	R	¹ H (CDCl ₃)							³¹ P	
				δPMe	δMe(R')	δMe(R'')	δOMe ¹	δOMe ²	δH ^a	J _{PCH}	CDCl ₃	DMSO
<u>86</u>	Me	H	H	2.23(d)			3.47	3.81		12.2	+34.5	+34.1
<u>87</u>	Me	Me	Me	2.14(d)	2.11	1.53	3.40	3.77	6.38	11.8	+34.0	+34.3
<u>88</u>	Ph	H	H				3.16	3.40			+30.0	+30.5

a: meta-Aryl

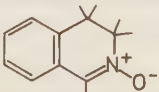
4.1.2. Umsetzungen von Azaphospholinen

Azaphospholine wie IIa übertreffen die Basizität von Triethylamin, so daß der Dipol durch ein zweites Molekül unter Abscheidung des schwerlöslichen Hydrochlorids 90 freigesetzt werden muß. Er tritt dann mit unverbrauchtem Dimethylazaphospholin zum [3+2]-Cycloaddukt 91 zusammen.



4.2. Umsetzungen mit Nitronen

Als Vertreter von Dipolen 'ohne Doppelbindung in der Sextett-Grenzformel' wurden Azomethinoxide²²⁵ (Nitronen) mit den Azaphospholen Ia und Ib umgesetzt. Sie treten bei Raumtemperatur zu den farblosen bis gelben Cycloaddukten 92-98 zusammen. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt dabei sowohl von der Reaktivität der Nitronen, die ganz der bei Cycloadditionen mit Crotonsäureethylester beobachteten²²⁶ entspricht, als auch der Additionsbereitschaft der Azaphosphole ab ($\text{Me} > \text{Ph} > \text{Me}_2\text{N}$):

Azaphosphol	Nitron			
	$\text{Ph}-\text{CO}-\text{CH}=\text{N}^+\text{Ph} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{O}^- \end{array}$		$\text{Ph}-\text{CH}=\text{N}^+\text{Ph} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{O}^- \end{array}$	$\text{Ph}-\text{CH}=\text{N}^+\text{Me} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{O}^- \end{array}$
Ia(R=Me)	10 min	ca. 3 Std. ^a	1 Woche	6 Wochen
Ib(R=Ph)	4 Wochen	12 Std. ^b	8 Wochen	-
Ic(R=Me ₂ N)	- ^c	- ^c	-	-

a: Dissoziationsgleichgewicht nach 3 Std. (21.7°C) eingestellt,
b: nach 12 Std. dissoziiert, c: nach 3 Monaten keine Reaktion
 erkennbar. (bei RT)

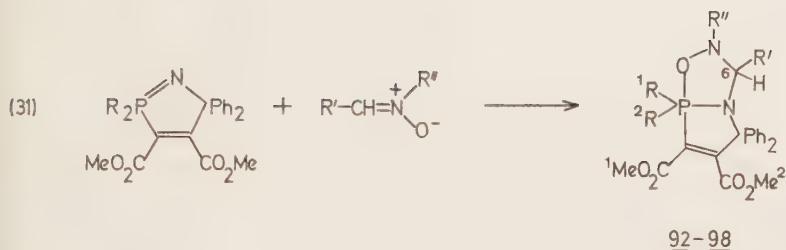
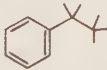
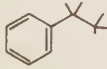


Tabelle 30

^1H - und ^{31}P -NMR-Daten der Nitron-Addukte 92-98

Verb	R	R'	R''	¹ H ^b							
				δPMe ¹	δPMe ²	δH-6	δOMe ¹	δOMe ²	J _{PCH¹}	J _{PCH²}	J _{PNCH}
<u>92</u>	Me	Ph	Ph	2.02(d)	2.21(d)	5.51	3.35	3.72	12.2	12.4	17.2
<u>93</u>	Me	Ph	Me ^a	1.90(d)	2.21(d)	4.85	3.42	3.78	12.0	12.3	16.4
<u>94</u>	Me	PhCO	Ph	2.10(d)	2.13(d)	6.03	3.46	3.80	12.3	12.3	22.1
<u>95</u>	Me			1.58(d)	2.16(d)	4.87	3.46	3.75	13.0	13.0	18.0
<u>96</u>	Ph	Ph	Ph			5.60	3.10	3.49			16.1
<u>97</u>	Ph	PhCO	Ph			6.07	3.15	3.51			19.1
<u>98</u>	Ph					5.07	3.14	3.53			17.5
Verbindung				<u>92</u>	<u>93</u>	<u>94</u>	<u>95</u>	<u>96</u>	<u>97</u>	<u>98</u>	
Versuch				105	109	107	110	106	108	111	
δ ³¹ P CDCl ₃				55.6	57.9	48.6	54.2	53.2	49.9	50.0	
δ ³¹ P DMSO				55.4		49.2		53.5	49.2		

a: $\delta\text{NMe}(\text{R}'') = 2.00$; b: die P-Methylsignale von 92-95 konnten den Kopplungen J_{PCH^1} und J_{PCH^2} durch Aufnahme der Spektren bei 100 MHz zugeordnet werden, die Zuordnung bezüglich ihrer Stellung gegenüber R' ist dagegen willkürlich.

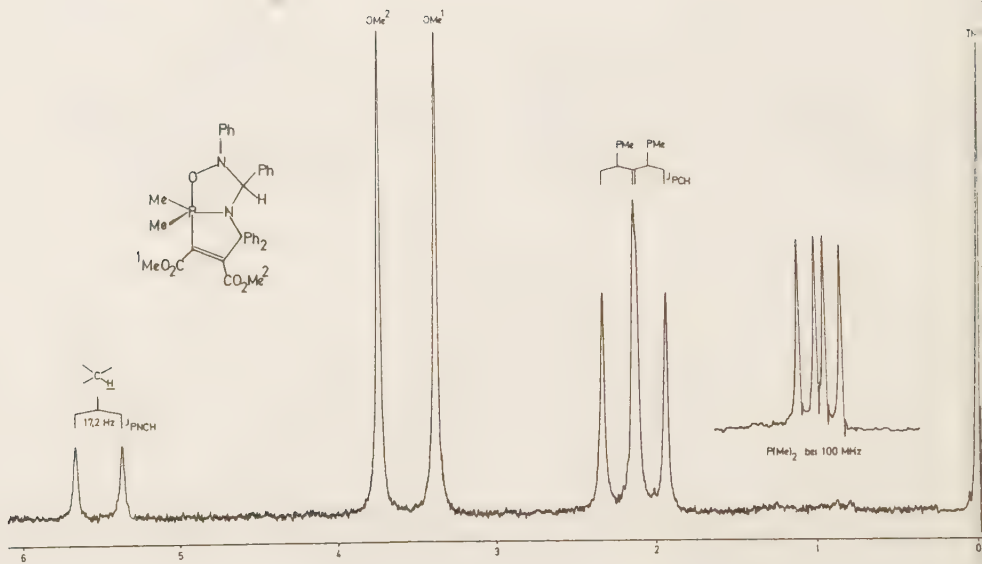


Abb. 19 ¹H-NMR-Spektrum von 92 in CDCl₃

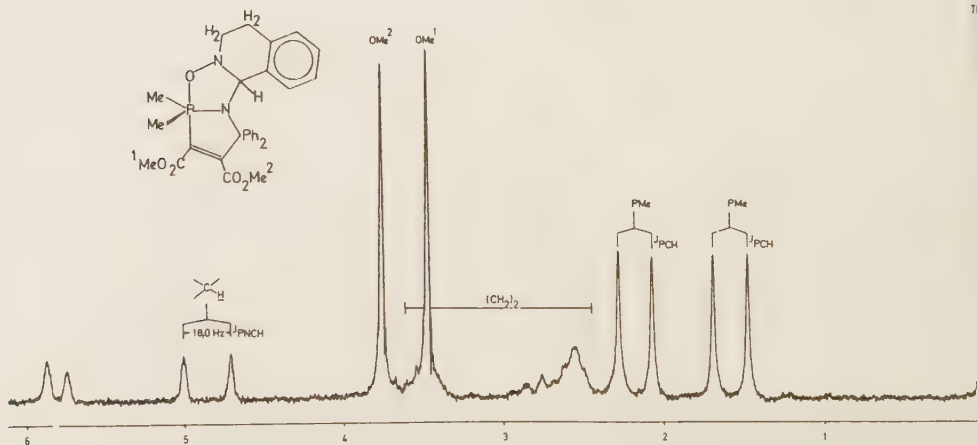


Abb. 20 ¹H-NMR-Spektrum von 95 in CDCl₃

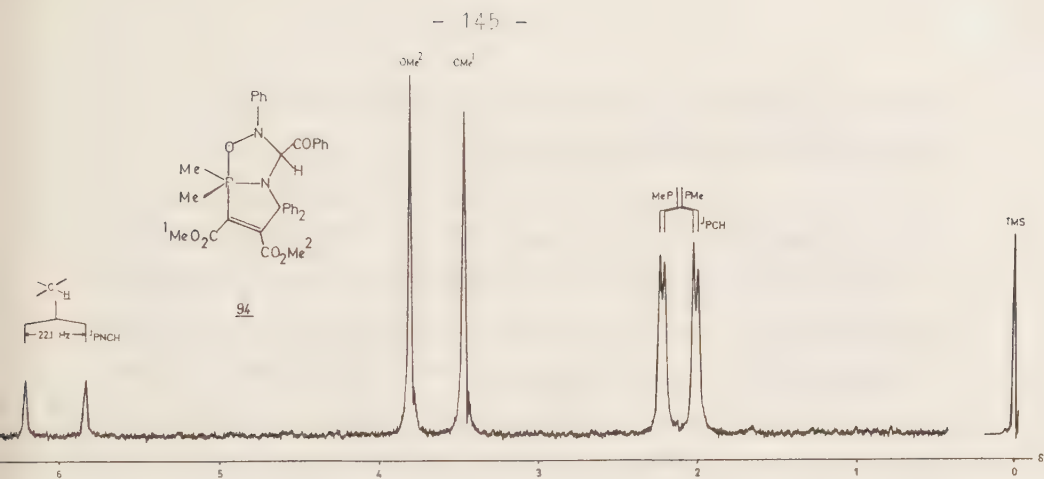


Abb. 21 ^1H -NMR-Spektrum von 94 in CDCl_3

Die Verschiebungen der ^{31}P -Signale zu hohem Feld (Tab. 30) bestätigen Ringschluß und Koordinationserhöhung des Phosphors. Wie im Fall der Nitriloxidaddukte 86-88 kann wegen der fehlenden Lösungsmittelabhängigkeit ein mobiles Dissoziationsgleichgewicht mit der Betainform ausgeschlossen werden. Die ^1H -NMR-Spektren (Tab. 30) und Abb. 19-21) belegen durch die Diastereotopie der P-Methylprotonen in 92-95 die Addition an den Azo-methin-Kohlenstoff und durch die Größe der PNCH-Kopplung auch die Additionsrichtung, die aufgrund der PO-Bindungsenergie von vornherein zu erwarten war. Sowohl die Verschiebung von H-6 als auch seine Kopplung zum Phosphor hängen charakteristisch von den Substituenten R' und R'' ab. Der Elektronenzug der Benzoylgruppe (R') verschiebt das Signal von H-6 gegenüber $\text{R}' = \text{Ph}$ um etwa 0.5 ppm zu tieferem Feld und führt gleichzeitig zu einer erhöhten PNCH-Kopplung. Im gleichen Sinne verstärkt sich die Abschirmung, wenn $\text{R}'' = \text{Ph}$ gegen Alkyl (Me oder $-\text{CH}_2-$) ausgetauscht wird. Das Signal von H-6 erscheint dann um etwa 0.5 ppm bei höherem Feld.

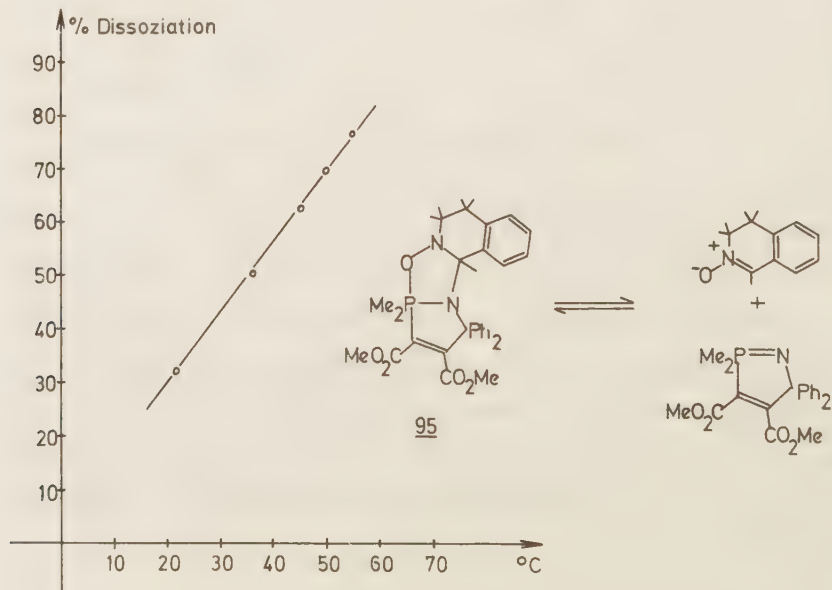
Reversibilität der 1.3-dipolaren Cycloaddition mit 3.4-Dihydroisochinolin-N-oxid.

Die zunächst farblosen Lösungen der [3+2]-Cycloaddukte des 3.4-Dihydroisochinolin-N-oxids 95 und 98 färben sich allmählich gelb und zeigen damit eine Rückdissoziation in die Komponenten an. Für 98 (R = Ph) ist sie bei Raumtemperatur sogar vollständig. (Versuche 110-111). Ebenso führt Erhitzen im Vakuum ($160^{\circ}\text{C}/10^{-2}$ Torr) unter Abdestillieren des N-oxids zur Rückspaltung. Bis 70°C ist der Austausch langsam genug, daß für 95 die NMR-Signale der Gleichgewichtspartner nebeneinander in temperatur- und konzentrationsabhängigem Verhältnis beobachtet werden.

(Diagramm 7)

Diagramm 7

Dissoziation des Isochinolin-N-oxid-Addukts 95 in 0.50 m CDCl_3 -Lösung (%)



Wie die Diels-Alder-Reaktion ist auch die 1.3 -dipolare Cycloaddition prinzipiell reversibel. R.Huisgen²²⁸ und R.Grashey^{230,231} konnten dies am Beispiel der Azomethin-imine experimentell bestätigen und Rogers et al.²²⁷ machten schon 1960 auf die Reversibilität der Nitron-Addition aufmerksam. Für Addukte des Dihydroisochinolin-N-oxids mit Acrylsäureestern zeigte ebenfalls R.Huisgen²²⁹ die leichte und offenbar gegenüber acyclischen (trans)-Nitronen begünstigte Cycloreversion. Diesem Befund entspricht die weitaus höhere Reversionsstabilität des Azaphospholaddukts 92, das in Lösung bis 120°C keine Dissoziation erkennen läßt.

4.3. Umsetzungen mit Diphenylnitrilimin

Diphenylnitrilimin, das in Substanz nicht isoliert werden kann, zählt zu den reaktivsten 1.3-Dipolen^{232a} und addiert sich mit großer Bereitschaft an dipolarophile Mehrfachbindungen²¹⁹. Mit acyclischen Phosphinimininen und Phosphinalkylenen²³³ kommt es jedoch nicht mehr zum Ringschluß. Vielmehr werden Betaine gebildet, wenn die Ladungen stabilisiert werden können²²⁴, oder eine Reaktion bleibt überhaupt aus (R = Et)



Der Einbau des Phosphors als Brückenkopfatom kondensierter, bicyclischer Ringe ermöglicht auch hier den Übergang in die Pentakoordination, obwohl nicht wie bei Nitriloxiden und Nitronen die energetisch günstige PO-Bindung geschlossen wird, sondern der weniger apicophile Stickstoff eine axiale Position einnehmen muß.

Diphenylnitrilimin - aus Benzphenylhydrazidchlorid entweder mit Triethylamin oder bei Azaphospholinen mit einem zweiten Mol Phosphininimin freigesetzt - liefert sowohl mit Azaphospholen als auch Azaphospholinen die Cycloaddukte 99-102, deren kovalente Struktur mit Phosphor der Koordinationszahl fünf aus den ^{31}P -Spektren folgt. Da das Gleichgewicht Benzphenylhydrazidchlorid/ $\text{NET}_3 = \text{Diphenylnitrilimin}/\text{HNET}_3^+ \text{Cl}^-$ weitgehend auf der linken Seite liegt^{232b}, ist nicht auszuschließen, daß die Reaktionen als Kondensationen und nicht als Cycloadditionen aufzufassen sind.

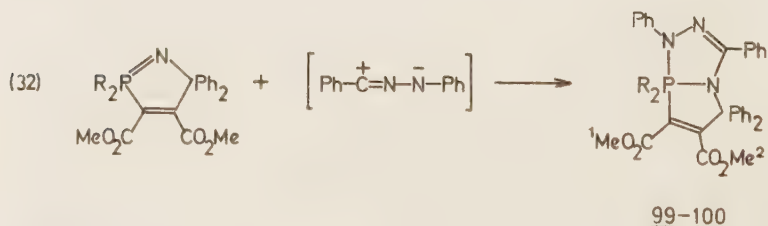
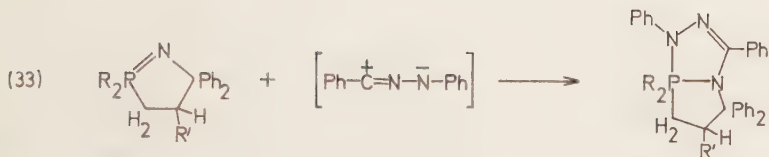


Tabelle 31

^{31}P - und ^1H -NMR-Daten von 99 und 100 (CDCl_3)

Verb.	Versuch	R	^1H				$\delta^{31}\text{P}$
			δ_{PMe}	δ_{OMe^1}	δ_{OMe^2}	J_{POCH}	
<u>99</u>	112	Me	2.51(d)	3.43	3.75	11.9	+62.4
<u>100</u>	113	Ph		3.02	3.34		+48.0



Verb.	Versuch	R	R'	$\delta^{31}\text{P}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$
<u>101</u>	114	Me	CN	+63.5
<u>102</u>	115	Me	CO ₂ Me	+64.4

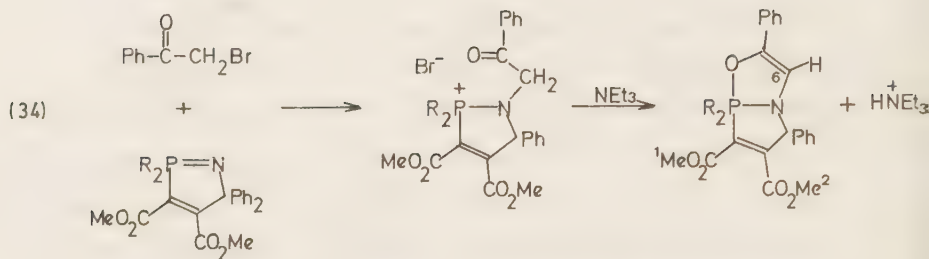
Keine Umsetzung erfolgte bei Azaphosphorinen, die am Phosphor Phenyl- oder Dimethylaminogruppen tragen. Die schon bei [2+2]-Cycloadditionen beobachtete geringere Reaktivität und Adduktstabilität der Azaphosphorine zeigt sich also auch in verminderter dipolarophiler Aktivität gegenüber 1.3-Dipolen.

4.4. Umsetzungen mit α -Halogenketonen und Styroloxid

In ihrer Enolform isoelektronisch zu den Hydrazidchloriden sind α -Halogenketone. Auch mit ihnen sollte sich dementsprechend ein zweiter Fünfring an die Azaphosphole angliedern lassen, allerdings zweistufig und im Sinne einer Kondensation. Formal handelt es sich dabei um die Addition eines Ketocarbens.

4.4.1. Umsetzung mit Bromacetophenon

Der nucleophile Angriff des Azaphosphol-Stickstoffs führt bei Bromacetophenon zu spektroskopisch nachweisbaren Aminophosphoniumbromiden, die bei Zugabe von Triethylamin unter HBr-Eliminierung den Ring schließen. Man isoliert die gelben, hochschmelzenden Bicyclophosphorane 103-105.



R	Me	Ph	R	Me	Ph	NMe ₂
$\delta^{31}\text{P}$	-67.3	-52.0	<u>103</u>	<u>104</u>	<u>105</u>	

NMR-Spektren

Tabelle 32

^1H - und ^{31}P -NMR-Daten der [1.3.2 λ^5]oxazaphospholino
[3.2-a][1.2 λ^5]azaphosphole 103-105.

Vers. Verb.	^1H								$\delta^{31}\text{P}$
	δ_{PMe}	δ_{NMe}	$\delta_{\text{H-6}}$	δ_{OMe^1}	δ_{OMe^2}	J_{PCH}	J_{PNCH}	$J_{\text{PH-6}}$	
116 <u>103</u>	2.07(d)		5.95(d)	3.49	3.78	12.8		28.2	+46.0
117 <u>104</u>			6.16(d)	3.28	3.50			30.0	+44.2
118 <u>105</u>		2.62(d)	6.11(d)	3.50	3.74		13.5	25.5	+31.5

Die Hochfeldverschiebung der ^{31}P -NMR-Signale beweist zusammen mit der Äquivalenz der P-Methyl- bzw. P-Dimethylaminogruppen (103, 105) sowie Intensität und Kopplung des olefinischen Protons (H-6) zum Phosphor die bicyclische Struktur der Verbindungen.

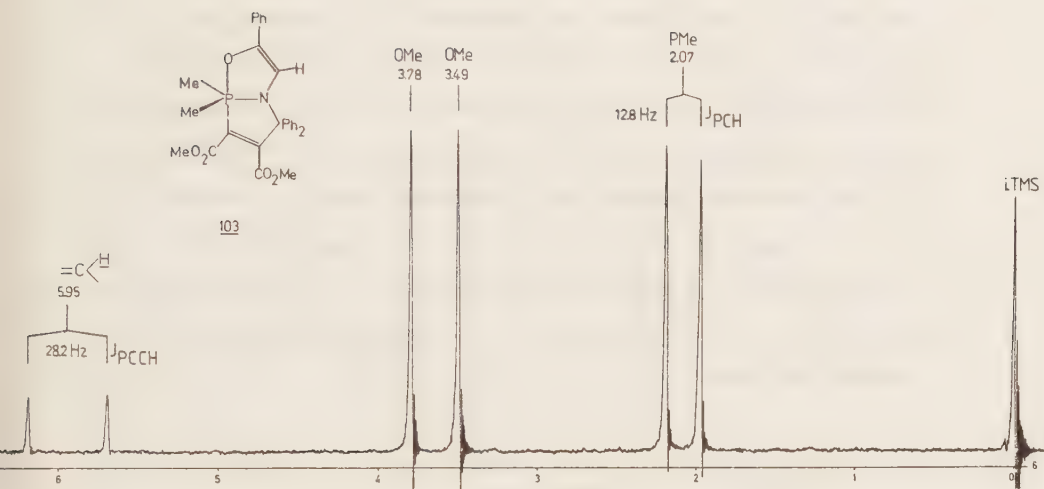


Abb. 22: ^1H -NMR-Spektrum von 103 in CDCl_3

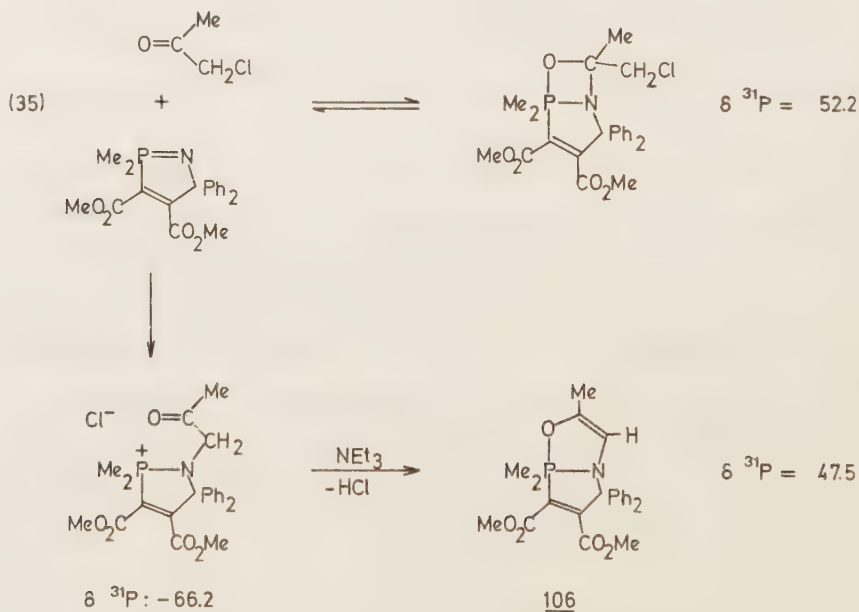
Die bemerkenswert großen Kopplungen von H-6 zum Phosphor werden verständlich, wenn man berücksichtigt, daß auch PNCH -Kopplungen als vicinale Kopplungen (wie J_{PCCH} und J_{POCH})²³⁴ vom Diederwinkel abhängen. Da man für 103-105 einen nahezu planaren Oxazaphosphorling erwarten darf, läßt sich ein Diederwinkel von annähernd 180° abschätzen und daher eine große Kopplung. In Übereinstimmung mit dieser Abhängigkeit beobachtet man bei den Cycloaddukten der Nitrone 92-98 (Tab. 30), in denen H-6 an $\text{sp}^3\text{-C}$ gebunden ist, auch kleinere Kopplungen.

4.4.2 Orientierende NMR-Versuche mit Chloraceton und Styroloxid.

Umsetzung mit Chloraceton

Die Reaktion des Dimethylazaphosphols Ia mit α -Chloraceton führt [2+2]- und [3+2]-Cycloaddition zusammen. Unmittelbar nach dem Zusammengeben der Reaktionspartner beobachtet man die für [2+2]-

Cycloaddukte von Ketonen charakteristische Thermochemie der Lösung und ein ^{31}P -Signal bei $\delta = +52.2$. Unter zunehmender Gelbfärbung der Lösung verliert dieses Signal an Intensität zugunsten eines Signals bei -66.2 ppm. Zugabe von Triethylamin liefert schließlich eine Verbindung mit einem ^{31}P -Signal bei $\delta = +47.5$ ppm. (Versuch 119) Damit wird folgender Reaktionsverlauf nahegelegt, auch wenn die Isolierung der Zwischenstufen und des bei thermodynamischem Reaktionsabschluß gebildeten Kondensationsprodukts 106 bisher nicht gelang:

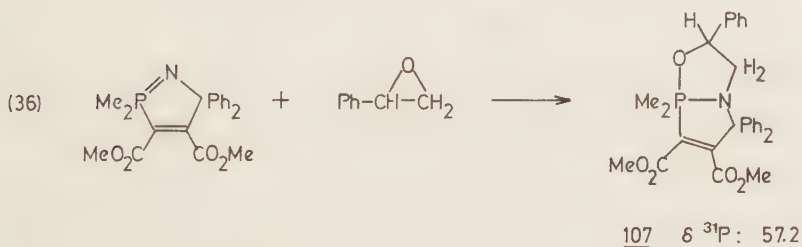


Umsetzung mit Styroloxid

Phosphinalkylene wurden schon wiederholt mit Epoxiden umgesetzt und in einigen Fällen [3+2]-Cycloaddukte isoliert^{233,235,236}.

Überraschend stabile Addukte erhielten R.Appel und M.Halstenberg

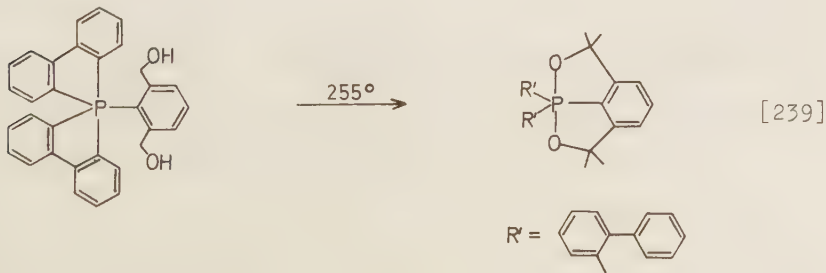
selbst mit acyclischen Phosphinimininen und Phenoxypropylenoxid, die erst bei Raumtemperatur in die erwarteten Cycloreversionsprodukte zerfallen²³⁷. Dimethylazaphosphol 1a nimmt Styroloxid bei Raumtemperatur nur sehr langsam auf. Erst nach 5 Wochen war die Reaktion abgeschlossen und 107 gebildet, dem aufgrund der ³¹P-Verschiebung und der bei Epoxiden bevorzugten basischen Ringöffnung am weniger substituierten Zentrum²³⁸ eine bicyclische Struktur mit pentakoordiniertem Phosphor zukommen sollte. (NMR-Versuch 120)



4.5. Bicyclo[3.3.0]octanphosphorane und ihre Struktur

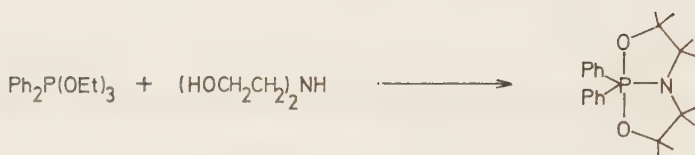
Phosphor der Koordinationszahl 5 in der Brückenkopfposition des Bicyclooctangerüsts ist erst seit wenigen Jahren bekannt. Die bisher beschriebenen Darstellungsmethoden sind in der folgenden Übersicht zusammengestellt:

Lit.

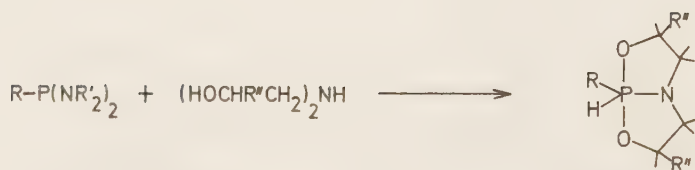




[150]

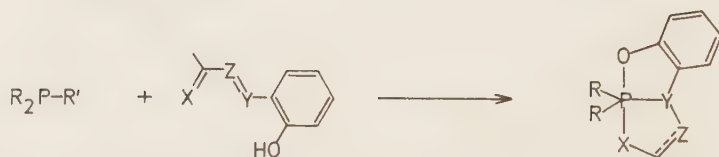


[240]



[242]

243]



[133]

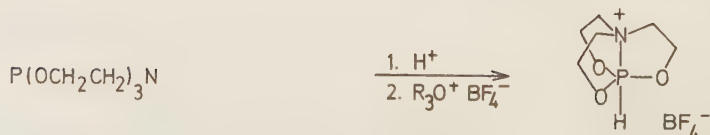
134

149

244]



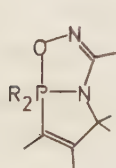
[245]



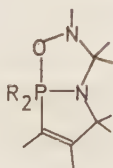
[247]



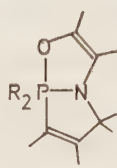
Mit den in Kap. 4.1.-4.4. beschriebenen Cycloadditionen und Kondensationen der Azaphosphole und Azaphospholine werden neue Vertreter von Bicyclopophosphoranen zugänglich, die bei trigonal-bipyramidalen Struktur ein Kohlenstoffatom in axialer Position tragen:



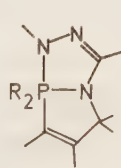
86-88



92-98



103-105

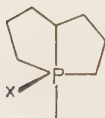


99-102

Wie im Fall der Bicyclo[3.2.0]heptanphosphorane mit kondensiertem Fünf- und Vierring (vgl. B. 3.3.6) stehen auch für sie zwei Strukturalternativen mit axial-äquatorialer Anordnung der Fünfringe zur Diskussion, die durch Pseudorotation um die mit⁺ bezeichnete Bindung als 'pivot' ineinander übergehen können: gemeinsame Ringverknüpfung äquatorial (A) oder axial (B).

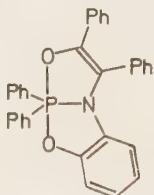


(A)



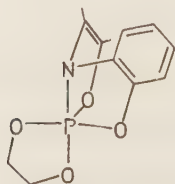
(B)

Da die Strukturuntersuchung eines vergleichbaren Bicyclo[3.3.0]octans

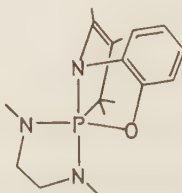


XIV

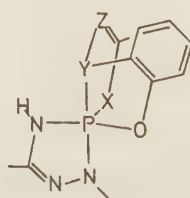
nur einen etwa 15%igen Übergang zur facialen Struktur (B) erkennen ließ¹³³, ist auch für die vorstehend erwähnten Bicyclophosphorane im Kristallgitter nur geringfügige Abweichung von (A) zu erwarten, zumal in allen Fällen wenigstens ein elektronegativer Ligand in axialer Stellung angeordnet werden kann. Im Gegensatz zu XIV wird bei Verbindungen, in denen pentakovalenter Phosphor als Brückenkopf und als Spirozentrum drei fünfgliedrige Ringe verknüpft, weitgehend die axiale Anellierung (B) verwirklicht. Am Beispiel der Tricyclophosphorane XV und XVI konnte dies durch Röntgenstrukturanalysen nachgewiesen werden, während bei XVII spektroskopische Hinweise vorliegen.



XV [134]



XVI [248]

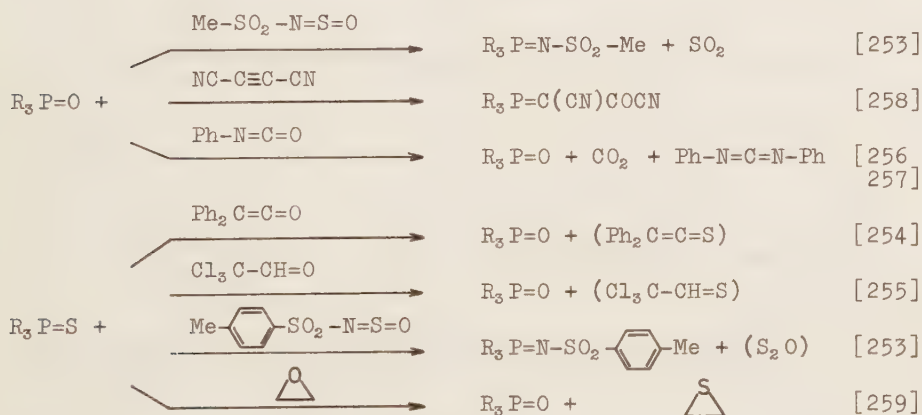


XVII [246]

C 'Acetalisierung' der Thiophosphorylgruppe

1. Additionen an $\begin{array}{c} | \\ -\text{P}=\text{O} \\ | \end{array}$ und $\begin{array}{c} | \\ -\text{P}=\text{S} \\ | \end{array}$

Verglichen mit Phosphinmethylenen und Phosphiniminen haben Reaktionen der Phosphoryl- und Thiophosphorylgruppe bisher nur geringes Interesse gefunden. Die Verbindungen $\text{R}_3\text{P}=\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{CR}_2, \text{NR}, \text{S}, \text{O}$) tauschen mit einem Reaktionspartner ein Y gegen ein anderes im allgemeinen in der genannten Reihenfolge aus. Reaktionen vom 'Wittig-Typ' sind daher für $\text{Y} = \text{S}, \text{O}$ Ausnahmen:



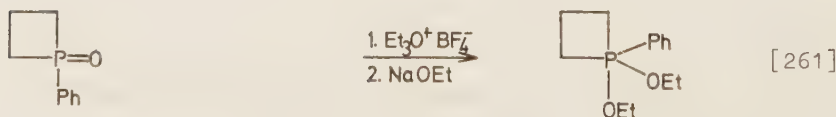
Die Basizität der Verbindungen sinkt in der Reihe $\text{Y} = \text{CR}_2, \text{NR}, \text{O}, \text{S}$. Gegenüber 'weichen'²⁴⁹ Säuren vertauschen O und S ihre Positionen. So bilden Phosphinoxide stabile Salze mit anorganischen und organischen Säuren²⁵⁰ und sind acidimetrisch titrierbar, während von Phosphinsulfiden bislang nur ein Hydrobromid bekannt ist. Phosphinsulfide werden bereits durch Alkylhaloge-

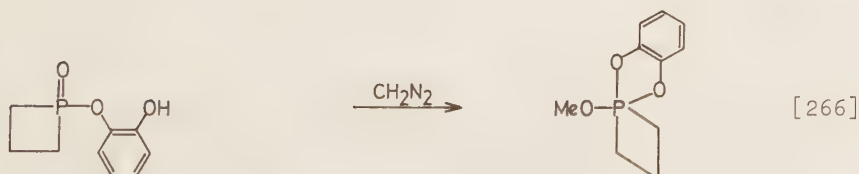
nide alkyliert²⁵¹, Phosphinoxide benötigen stärkere Alkylierungsmittel²⁵². Desgleichen bilden Phosphinsulfide mit den 'weichen Säuren' J₂, JCl und JBr stabilere Addukte als mit Phosphinoxiden²⁵⁰.

Reaktionen an der $\overset{|}{\text{P}}=\text{O}$ -Bindung, die entweder unmittelbar oder verbunden mit einer Abspaltung des Phosphoryl-Sauerstoffs zur Pentakoordination des Phosphors führen, wurden erst in letzter Zeit bekannt. Wie die folgende Übersicht zeigt, sind sie durchwegs an die stabilisierende (bzw. reaktivitätssteigernde) Wirkung von kleinen Ringen und/oder elektronegative Liganden gebunden.

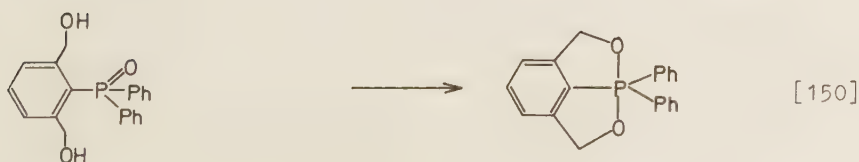
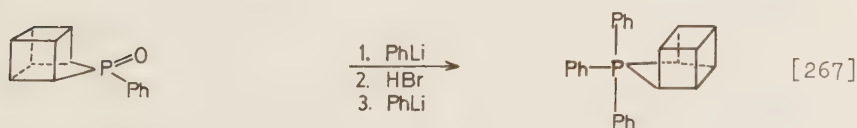
Additionen unter Erhalt des Phosphinoxid-Sauerstoffs

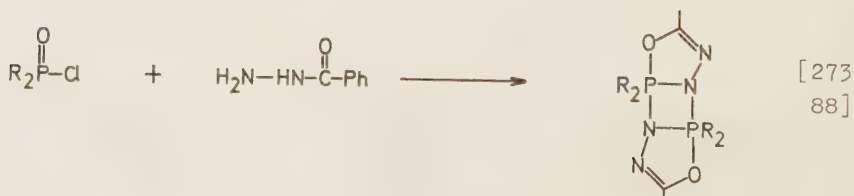
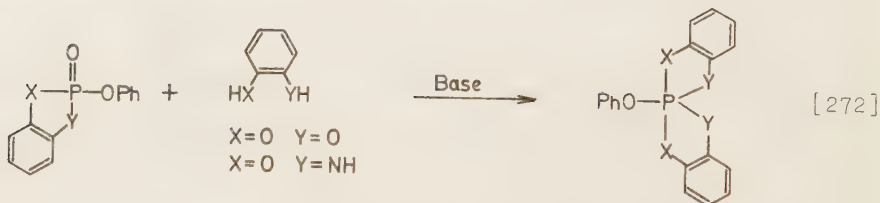
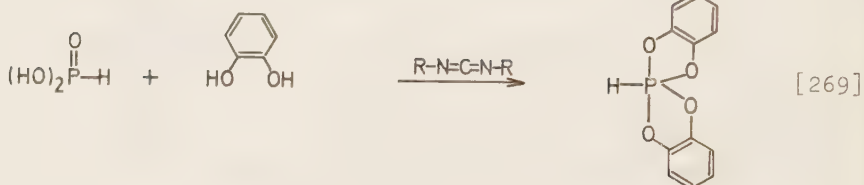
Literatur



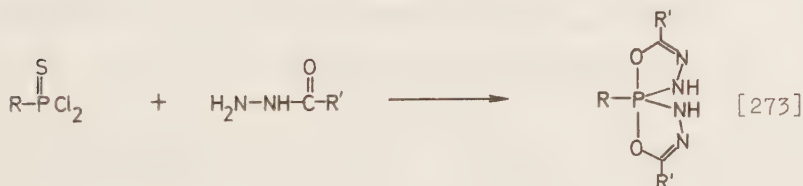


Addition unter Abspaltung des Phosphinoxid-Sauerstoffs



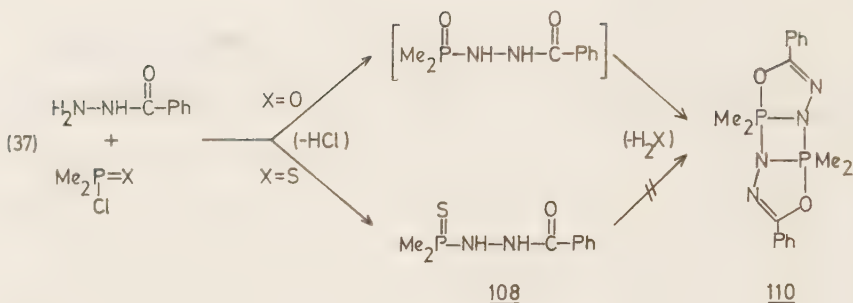


Aufgrund der geringeren Neigung des Schwefels, mit 'harten' Säuren, wie Protonen, tetraedrischem Phosphor oder Trimethylsilylgruppen zu reagieren, sollten vorstehend zusammengestellte Reaktionen nicht ohne weiteres auf Thiophosphorylverbindungen übertragbar sein. Tatsächlich sind auch erst zwei vergleichbare Reaktionen beschrieben:

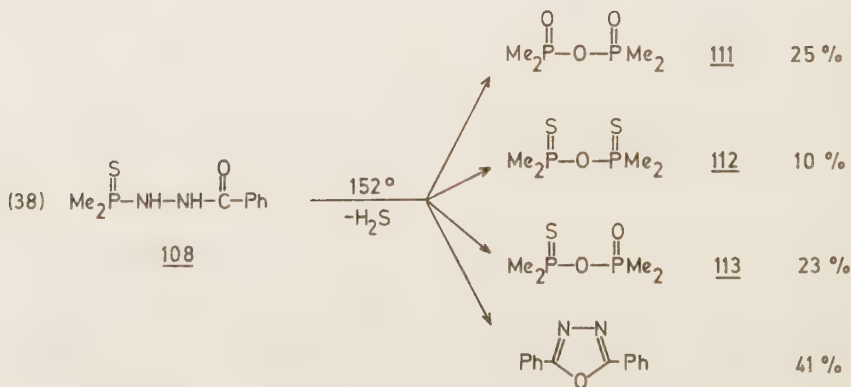


2. Umsetzungen von N-Benzoyl-N'-thiophosphinoylhydrazin

Im Gegensatz zu Phosphinylchloriden, die mit Acylhydrazinen schon bei Raumtemperatur unter formaler H_2O -Eliminierung und 'Aufrichten' der Phosphinoxidbindung den bemerkenswerten σ^4 - σ^5 Übergang zum Oxadiazaphosphol-Dimeren 110 erreichen^{88,273} (vgl. S. 160), bleibt die Umsetzung von Benzoylhydrazin mit Dimethylthiophosphinoylchlorid auf der Stufe des N-Benzoyl-N'-thiophosphinoylhydrazins 108 stehen.



Selbst 24-stündiges Erhitzen in siedendem Toluol führt nicht zur Abspaltung von H_2S . Unter schärferen Bedingungen (sieden des Anisol, 152°C) wird zwar H_2S freigesetzt. Es kommt jedoch nicht zur erwarteten Bildung von 110, sondern zu tiefgreifender Zersetzung (Versuch 121):



Die Anhydride 111-113 konnten durch Vergleich der ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren mit unabhängig synthetisierten Proben⁺ eindeutig nachgewiesen werden. Die symmetrischen Vertreter 111 und 112

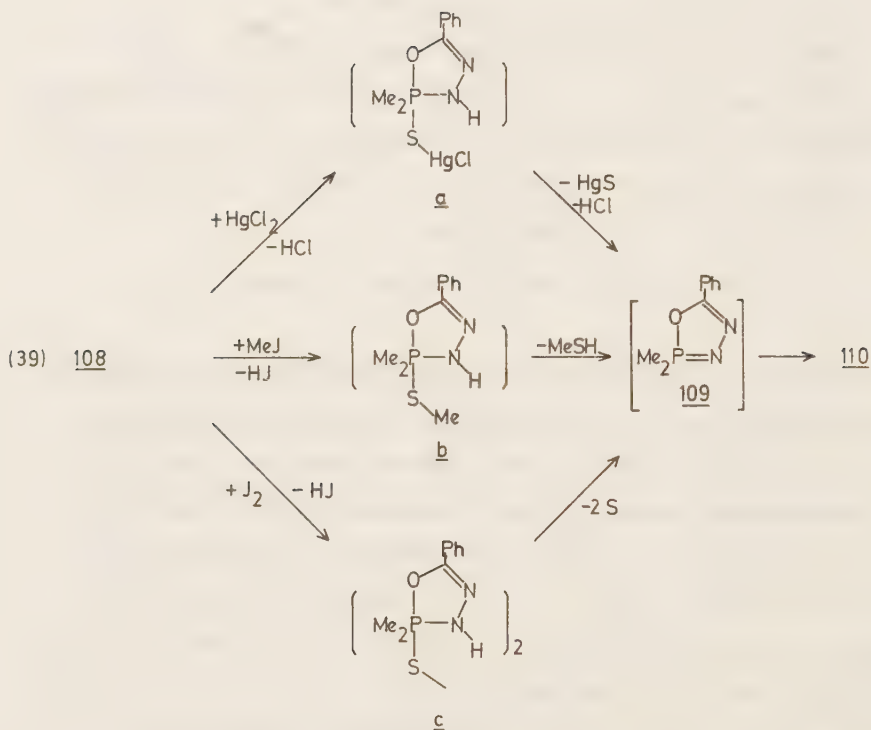
⁺ Für die Vergleichsspektren und hilfreiche Diskussion danke ich meinem Kollegen im Arbeitskreis, Herrn Högel, sehr herzlich.

zeigen die charakteristischen Spektren der $[AX_n]_2$ -Spinsysteme, die für Anhydride der allgemeinen Form $[Me_2P(X)]_2Y$ von G.Hägele et al.²⁷⁴ nach den von R.K.Harris²⁷⁵ erarbeiteten Regeln berechnet wurden. Die gewünschte Cyclisierung gelingt jedoch durch den Angriff 'weicher' Elektrophile am Schwefel.

2.1. Cyclisierung zum Oxadiazaphosphol-Dimeren

Setzt man N-Benzoyl-N'-thiophosphinylhydrazin 108, Quecksilber(II)-chlorid und zwei Mol Triethylamin bei Raumtemperatur um, scheidet sich HgS ab und man erhält nahezu quantitativ das $[1,3,2,4]$ diazadiphospheto-bis $[1,3,4,2\lambda^5]$ oxadiazaphosphol 110, das sich durch die für $[AX_n]_2$ -Spinsysteme charakteristische Form der ^1H -P-Methylsignale und ein ^{31}P -Signal bei $\delta = +41.5$ zu erkennen gibt (Versuch 122). Ganz analog reagiert Methyljodid/Diisopropyl-ethylamin in siedendem Benzol unter Abspaltung von Methylmercaptan. (Versuch 123) Man darf annehmen, daß bereits im Zuge der Methylierung der Ringschluß zum Oxadiazaphospholin erfolgt und eine Zwischenstufe (b) mit σ^5 -Phosphor durchlaufen wird, die sich aber unter den Reaktionsbedingungen durch rasche Mercaptanabspaltung der Beobachtung entzieht.

Die Einwirkung von Chlor oder Brom auf Thiophosphorylverbindungen führt normalerweise zum Ersatz des Schwefels gegen Halogen²⁷⁶, die von Jod zur Disulfidverknüpfung^{277,278}. Es zeigt sich jedoch, daß für 108 die Jodoxidation unter Abscheidung von Schwefel bis zum Oxadiazaphosphol-Dimeren 110 weiterläuft - möglicherweise über das erwartete, disulfidverbrückte Phosphoran c. (Versuch 124)



2.2. Abfangen des Oxadiazaphosphols 109 mit Methylisocyanat

110 kann als Dimeres des Oxadiazaphosphols 109 betrachtet werden und bildet sich wahrscheinlich auch auf jedem der drei vorstehend angeführten Wege aus 109 durch dimerisierende [2+2]-Cycloaddition. An einem Reaktionsbeispiel ließ sich dies durch eine Abfangreaktion bestätigen (Versuch 125). Wird nämlich 108 mit $\text{HgCl}_2/\text{NEt}_3$ in Gegenwart von Methylisocyanat umgesetzt, so entsteht neben 110, bei großem Methylisocyanat-Überschuß an seiner Stelle ausschließlich das 4.4.5-Trimethyl-2-phenyl-diazaphospheto-oxadiazaphosphol-6-on 114 - eine farblose, hydrolyseempfindliche Verbindung. Da weder 108 noch das Dimere 110 unter den

Reaktionsbedingungen mit einem Isocyanat reagiert, kann 114 nur durch eine mit der Dimerisierung erfolgreich konkurrierende [2+2]-Cycloaddition (vgl. B 2.4.1) des Oxadiazaphosphols 109 mit Methylisocyanat zustandekommen. 114 entspricht ganz der auf einem unabhängigen Weg ^{88,135} dargestellten 2-Methylverbindung 115.

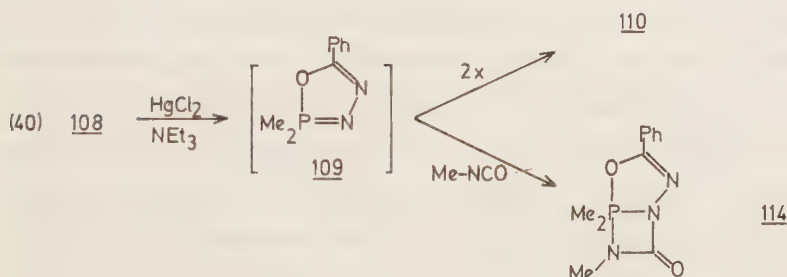


Tabelle 33 ³¹P- und ¹H-NMR-Daten von 114 und 115 (Me statt Ph zum Vergleich)

	¹ H(CDCl ₃)					³¹ P
	δPMe	δNMe	δMe-2	J _{PCH}	J _{PNCH}	δ ³¹ P(LM)
<u>114</u>	1.90(d)	2.74(d)		14.0	5.0	+29.7 (CDCl ₃)
<u>115</u>	1.78(d)	2.31(d)	1.90	14.4	5.5	+30.2 (CH ₂ Cl ₂)

In beiden Verbindungen, deren bicyclische Struktur durch die Hochfeldverschiebung der ³¹P-Signale belegt wird, weist die kleine, axiale PNCH-Kopplung neben der Äquivalenz der P-Methylsignale auf eine weitgehend meridionale Anordnung der Ringe am trigonal-bipyramidalen Phosphor hin. Für 115 wurde dies durch eine Strukturuntersuchung bestätigt¹³⁵.

C 3. Umsetzungen von Thiophosphorylverbindungen mit Aminophenolen und Brenzkatechin.

3.1. Thiophosphonsäurechloride und Aminophenol

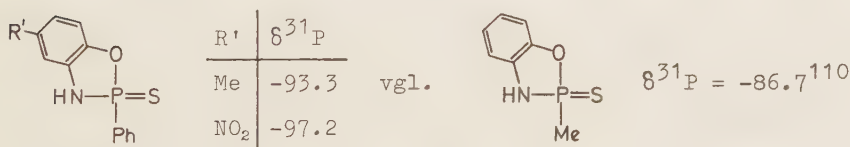
Wie bei der einleitend erwähnten Kondensation von Thiophosphonsäurechloriden mit Carbonsäurehydraziden (vgl. Seite 154) reagieren erstere mit o-Aminophenolen in siedendem Toluol ebenfalls unter HCl- und H₂S-Entwicklung, ein Teil des Aminophenols wird jedoch der Reaktion durch Bildung des Hydrochlorids entzogen (Versuch 126). Mit Anisol als Lösungsmittel läuft die Umsetzung bei 155°C aber unter Bildung der 2,2'-Spirobi-benzo[d][1.3.2λ⁵]oxazaphosphole 116-121 in der gewünschten Richtung ab, wobei die Reaktionszeit durch acifizierende Reste (R' = NO₂) deutlich verkürzt wird. (z.B. von drei Tagen bei 116 auf 3.5 Stunden für 118)



R	Me	Me	Me	Ph	Ph	Ph
R'	H	Me	NO ₂	H	Me	NO ₂
	<u>116</u>	<u>117</u>	<u>118</u>	<u>119</u>	<u>120</u>	<u>121</u>
Versuch	127	128	129	130	131	132

116-121 sind farblose bis gelbe (118,121), hydrolyseempfindliche Verbindungen, die sich bei Zutritt von Luftsauerstoff unter Braunfärbung zersetzen. Die am Benzolring unsubstituierten Vertreter 116 und 119 wurden bereits auf unabhängigem Weg (aus Aminophosphinen) dargestellt²⁷⁹.

Da die Abspaltung von Chlorwasserstoff bereits bei etwa 100°C (vor der H₂S-Entwicklung) abläuft, scheint die Reaktion über ein monocyclisches Oxazaphospholin-thion zu verlaufen, das dann über den nucleophilen Angriff eines weiteren Moleküls Aminophenol, Protonenübertragung und nachfolgende H₂S-Eliminierung die Spirocyclen bildet. Diesen Reaktionsverlauf stützen auch die ³¹P-NMR-Spektren der Reaktionslösungen, da neben den Signalen für 120 und 121 im Hochfeldbereich (vgl. Tabelle 34 S. 168) Signale bei $\delta = -93.3$ und $\delta = -97.1$ zu finden sind, die den erwähnten Zwischenstufen zugerechnet werden sollten.



3.2. Perthiophosphonsäureanhydride und o-Aminophenol

Perthiophosphonsäureanhydride reagieren mit Alkoholen und Aminen zu Dithiophosphonsäureestern bzw. -amiden (vgl. B 3.6.2. S. 109) Werden Ethyl- oder Anisylperthiophosphonsäureanhydrid mit o-Aminophenol jeweils im Molverhältnis 1:4 in Anisol auf Siedetemperatur erhitzt, wird H₂S freigesetzt und die farblosen, in Benzol,

Acetonitril und Anisol gut löslichen 2,2'-Spirobi[1.3.2λ⁵]oxazaphosphole 122 und 123 isoliert (Versuche 133,134).

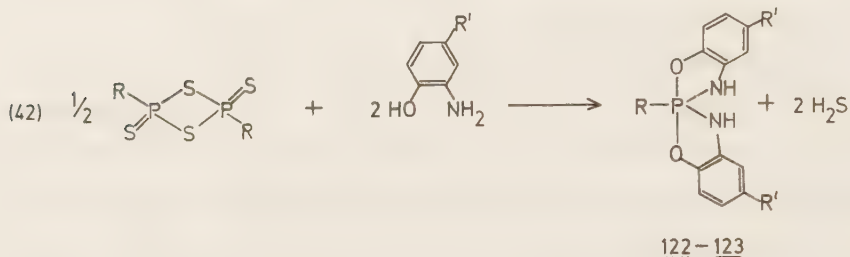


Tabelle 34 ¹H-, ³¹P-NMR- und IR-Daten der 2,2'-Spirobenzo[d][1.3.2λ⁵]oxazaphosphole 116-123.

	<u>116</u>	<u>117</u>	<u>118</u>	<u>119</u>	<u>120</u>	<u>121</u>	<u>122</u>	<u>123</u>
R	Me	Me ^d	Me	Ph	Ph ^e	Ph	Anisyl ^f	Et ^g
R'	H	Me	NO ₂	H	Me	NO ₂	H	H
¹ H	^δ PMe 1.77(d) 1.79(d) 1.78(d) ^J _{PCH} 18.2 18.2 18.1 ^J _{PNH} 18.5 ^b 18.0 ^b 19.5 ^b 19.4 ^a 19.6 ^a 10.0 ^c 19.2 ^a 18.5 ^b							
³¹ P	^δ ³¹ P ^a +26.7	+25.6	+20.0	+37.6	+34.1	+29.1	+36.5	+20.8
IR	^ν ₁ NH 3325 3400 3408 3344 3320 3260 3300 3305 ^ν ₂ NH 3438 3420 3450 3438 3410 3400 3400 3440							
(cm ⁻¹)								

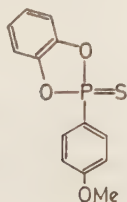
^a in Anisol ^b CH₃NO₂ ^c Aceton, Kopplung kleiner durch H-Brücken zum Lösungsmittel ^d ^δMe(R') = 2.16 ^e ^δMe(R') = 2.13 ^f ^δOMe = 3.33 ^g ^δ = 2.14 (m, CH₂-CH₃, ^J_{PCH} = 16.6 Hz, ^J_{HCCH} = 7.4 Hz); ^δ = 1.03^a (d t, CH₂-CH₃, ^J_{PCCH} = 25.9 Hz^a)

Die spirocyclische Struktur von 122 und 123 sowie von 116-121 folgt

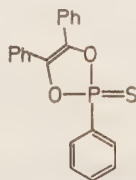
aus der ^1H -NMR-spektroskopischen Äquivalenz der NH-Protonen und der Reste R' (117,120), insbesondere aber aus der chemischen Verschiebung der ^{31}P -Signale zu hohem Feld (Tab.34). Charakteristisch für den festen Zustand sind darüber hinaus die beiden NH-Valenzschwingungsbanden im IR-Spektrum²⁸⁰.

3.3. Anisylperthiophosphonsäureanhydrid und Brenzkatechin

Im Gegensatz zu Aminophenol bleibt die Reaktion von Anisylperthiophosphonsäureanhydrid mit dem weniger nucleophilen Brenzkatechin selbst im Molverhältnis 1:4 auf der Stufe des monocyclischen Phosphor(V)-sulfids 124 stehen. Zusammensetzung und Struktur wird durch Analyse, Molmassebestimmung sowie die ^{31}P - und ^1H -NMR-Spektren gesichert. (Versuche 135-136)

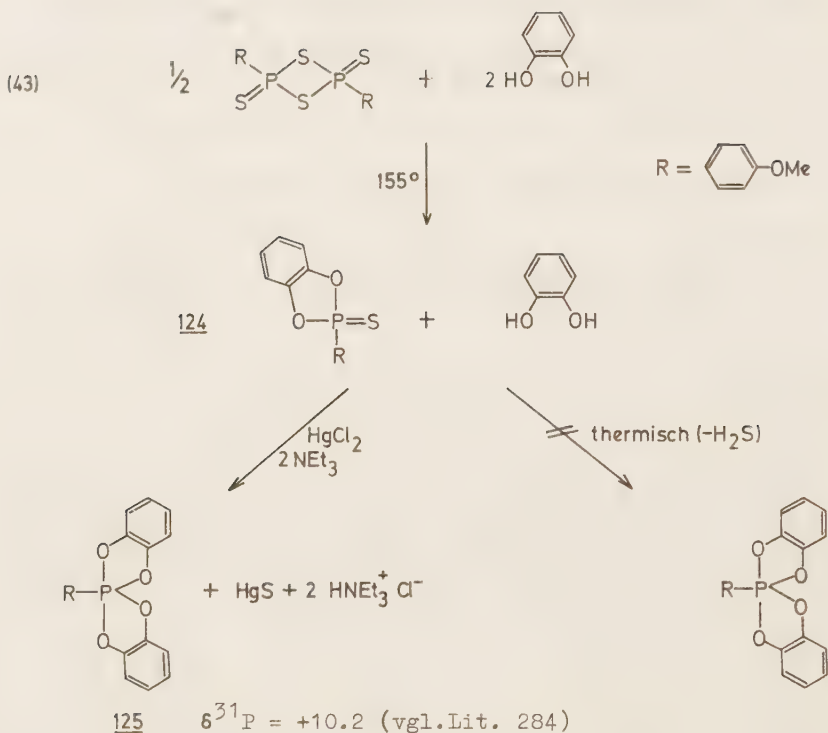


124
 $\delta^{31}\text{P} = -107$



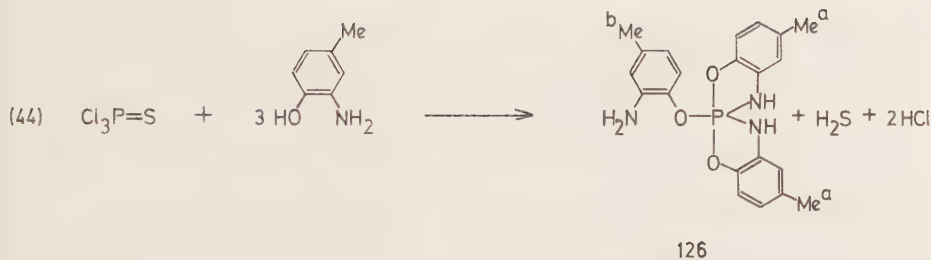
zum Vergleich:
 $\delta^{31}\text{P} = 106^{281}$

Durch 'Aufrichten' der $-\overset{|}{\text{P}}=\text{S}$ -Bindung mittels HgCl_2 (vgl. C 2.1.) wird der Angriff von Brenzkatechin ermöglicht und in glatter Reaktion unter Abscheidung von Quecksilbersulfid das ursprünglich erwartete Spirophosphoran 125 gebildet (Versuch 137):



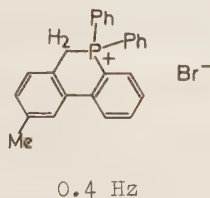
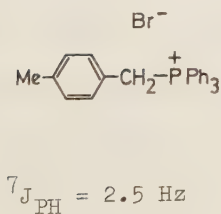
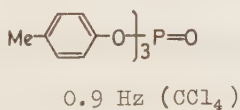
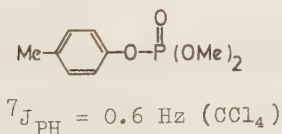
3.4. PSCl_3 und Aminophenole

Erhitzt man ein Gemisch von PSCl_3 und 2-Amino-4-methylphenol im Molverhältnis 1:3 in Anisol zum Sieden, wird unter HCl - und H_2S -Eliminierung eine farblose Substanz gebildet, der auf Grund der ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren die spirocyclische Struktur 126 zukommen muß. (Versuch 138). Neben dem Hochfeldsignal im ^{31}P -NMR-Spektrum sind vor allem die ^1H -Signale der äquivalenten NH -Protonen und der Methylgruppen^a für 126 charakteristisch.



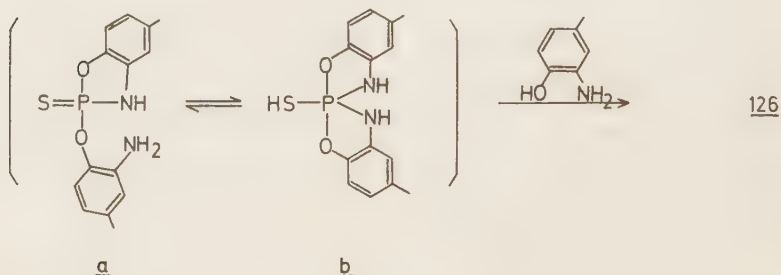
$\delta^1\text{H} (\text{CH}_2\text{Cl}_2)$					$\delta^{31}\text{P}$
δMe^a	δMe^b	$^7J_{\text{PH}}$	δNH	J_{PNH}	
2.21	2.09(d)	1.8	5.67(d)	21	+40.7

Me^b ist durch eine bemerkenswert große 'long range'-Kopplung über 7 Bindungen aufgespalten. Vergleichbar weitreichende Kopplungen über Sauerstoff als Brückenatom zum Benzolring wurden bisher nur bei tetrakoordiniertem Phosphor beobachtet^{300,301}, sind jedoch deutlich kleiner:

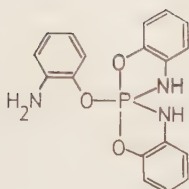


Offenbar ist die Größe der Kopplung stark von der räumlichen Anordnung abhängig. So wird für ein acyclisches Phosphonium-

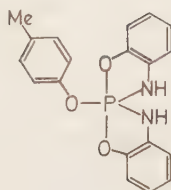
bromid eine wesentlich größere Kopplung als im entsprechenden cyclischen Salz beobachtet. Auch im Fall des spirocyclischen Oxazaphosphols 126 ist keine Kopplung zu den Methylgruppen^a mehr erkennbar. Die begünstigte π -Wechselwirkung äquatorialer Liganden sollte hierzu ebenfalls einen Beitrag leisten. Da die Abspaltung von HCl wie bei Thiophosphonsäuredichloriden bei milderer Bedingungen als die Eliminierung von H₂S erfolgt, könnte man annehmen, daß 126 über den Monocyclus a gebildet wird, der analog vergleichbaren Oxoderivaten mit dem Thiophosphoran b im Gleichgewicht steht:



Gegen diesen Reaktionsverlauf spricht die Umsetzung von PSCl₃ mit 2 Mol o-Aminophenol in Gegenwart von 1 Mol p-Kresol unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen. Man isoliert nicht nur das aufgrund der Stöchiometrie erwartete Spirophosphoran 127a, sondern zu etwa gleichen Anteilen auch 127. (Versuch 139) Letzteres wurde bereits von H.R.Allcock aus Hexachlorcyclotriphosphazen und o-Aminophenol dargestellt³⁰². Neben den erwähnten Produkten müssen demnach weitere, nicht isolierte Thiophosphorylverbindungen auftreten.



127 $\delta^{31}\text{P}$: +43.0



127a $\delta^{31}\text{P}$: +41.6

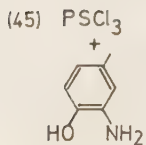
Tatsächlich zeigen auch Umsetzungen mit veränderter Stöchiometrie, daß der Reaktionsverlauf aufgrund der hohen Funktionalität der Reaktionspartner komplexer ist und die 1:3 Produkte über mehrere, teilweise isolierbare Zwischenstufen mit Aminophenolbrücken gebildet werden (vgl. Reaktionsschema 45). 128 kann nur unter schonenden Bedingungen (0°C) und Zugabe von Triethylamin ^{31}P -spektroskopisch nachgewiesen werden, da in siedendem Anisol ungeachtet der angesetzten Stöchiometrie Gemische der weiteren Reaktionsstufen beobachtet werden. Auch die isomeren 1:2 Kondensationsprodukte 129a und 129b, die in gleicher Weise mit P_4S_{10} erhalten werden (Versuch 142), sind stets durch Spirophosphoran 126 verunreinigt. Sie können jedoch abgetrennt und analytisch und spektroskopisch charakterisiert werden. Die Trennung von 126 und 130 gelang dagegen nicht.

Tabelle 35

^{31}P -NMR-Daten der Aminokresolverbindungen 126 und 128-130 (Anisol)

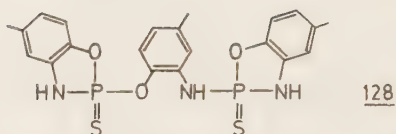
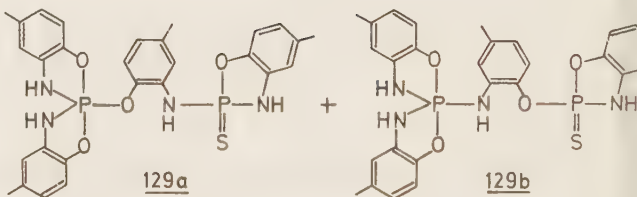
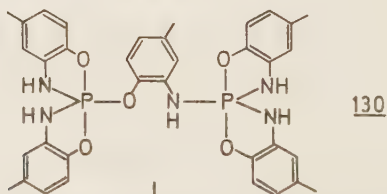
	<u>128</u>	<u>129a</u>	<u>129b</u>	<u>130</u>	<u>126</u>
δ_{PO}	-74.2	+41.3	-73.5	+39.0	+40.7
δ_{PN}	-70.5	-72.1	+47.2	+47.1	

Die Zuordnung stützt sich auf die Übereinstimmung untereinander, den Vergleich mit 127a und 127, dessen Struktur chemisch gesichert ist³⁰², sowie das IR-Spektrum von 126 (ν_{NH_2}).

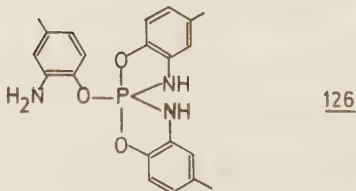


1 : 2.5
Versuch 143

1:3
Versuch 138


$$(-H_2S) + \text{Amino-Kresol}$$

$$(-H_2S) + \text{Amino-Kresol}$$


Versuch 144 + Amino-Kresol

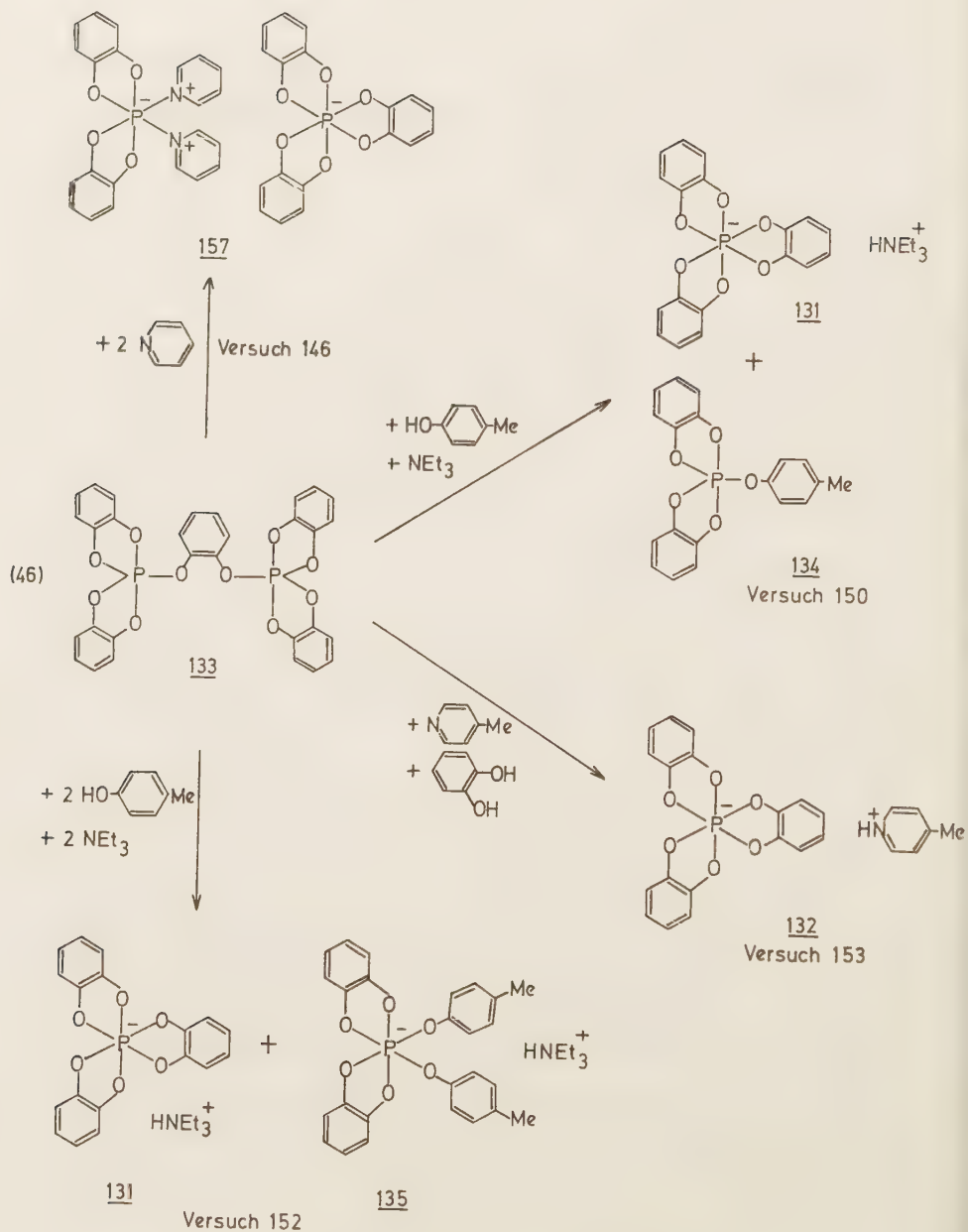


3.5. Umsetzungen von PSCl_3 und P_4S_{10} mit Brenzkatechin

An Analogie zur Reaktion von PSCl_3 und P_4S_{10} mit o-Aminophenolen sollte die Umsetzung mit Brenzkatechin im Molverhältnis 1:2,5 zu einer Verbindung führen, die schon vor 50 Jahren von Anschütz³⁰⁶ als 'o-Phenyleneester der hypothetischen Ortho-Phosphorsäure $\text{P}(\text{OH})_5$ ' formuliert wurde. In jüngerer Zeit wurde ihre Identität bestritten und die Verbindung als vermutlich acyclisch polymer⁶¹ bzw. als 'hexakoordinierte Säure' beschrieben²⁶⁹⁻²⁷¹, die mit ihrem ringoffenen Isomeren im Gleichgewicht stehen soll:

$(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2\text{POC}_6\text{H}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{H}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3\text{P}$. Man erhält jedoch tatsächlich sowohl aus P_4S_{10} und Brenzkatechin in siedendem Anisol (Versuch 147) als auch nach der ursprünglichen Vorschrift aus PCl_5 und Brenzkatechin in siedendem Benzol (Versuch 148) das Pentakis-(brenzkatechyl)diphosphoran 133, wenn man auf die Vollständigkeit der Reaktion achtet. Ebenso entsteht 133 nahezu quantitativ aus 2-Chlor-2,2'-spirobi(dioxaphosphol)XVIII und Brenzkatechin 2:1 (Versuch 149).

133 ist eine hydrolyseempfindliche, in den üblichen Lösungsmitteln überraschend schwerlösliche, farblose Substanz, deren ^{31}P -NMR-Signal mit $\delta = +30.5$ (Anisol) im erwarteten⁶¹ Bereich spirocyclischer Phosphorane mit Benzodioxaphosphol-Gerüst liegt. In basischen Lösungsmitteln wie DMSO, DMF oder HMPT tritt dagegen Reaktion ein, wobei der Phosphor Hexakoordination erreicht ($\delta^{31}\text{P} = +83...+85$, vgl. Lit. 61, 271). Neben den analytischen Daten und dem IR-Spektrum, das keine OH-Bande aufweist, wird die Struktur von 133 vorallem durch seine Reaktionen belegt:

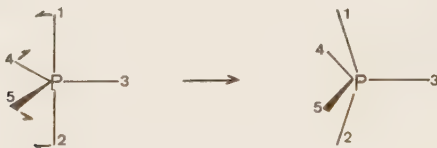


Mit p-Kresol und Triethylamin setzt sich 133 zu einem Gemisch des Tris(brenzkatechyl)phosphats 131⁺ [$\delta^{31}\text{P}(\text{DMSO})$:+83.3] und des Bis(brenzkatechyl)phosphorans 134 [$\delta^{31}\text{P}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$:+30.0] um. 134 wurde durch unabhängige Synthese aus XVIII strukturell gesichert. (Versuch 151) Bei entsprechender Stöchiometrie wird anstelle von 134 ebenfalls Hexakoordination erreicht und das Salz 135 gebildet. [$\delta^{31}\text{P}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$:+107.3] Besonders bemerkenswert ist die Reaktion mit Pyridin (Versuch 146), da hier das Salz 157 entsteht, in dem Anion wie Kation auf der Hexakoordination des Phosphors beruhen. Kationen des hexakoordinierten Phosphors wurden bisher nur in einem Fall isoliert^{309,355} und werden daher im folgenden Kapitel gezielt dargestellt und untersucht. Den letzten Beleg für 133 liefert schließlich die Röntgenstrukturanalyse, die im nächsten Abschnitt diskutiert wird (C 3.6).

⁺ 131 entsteht ebenfalls bei der Umsetzung von PSCl_3 mit Brenzkatechin und Triethylamin im Molverhältnis 1:1:1 entgegen der eingesetzten Stöchiometrie. (Versuch 145, vgl. Lit. 303-305, 270-272)

3.6. Die Struktur spirocyclischer Phosphorane im allgemeinen und des 'o-Phenylen-orthophosphats' 133

Pentakoordinierter Phosphor als Spirozentrum von zwei gesättigten oder ungesättigten Fünfringen weicht im allgemeinen von einer idealen trigonal-bipyramidalen Geometrie (TBP) ab. Die Verzerrung ist als Übergang zur quadratischen (SP) bzw. rechteckigen Pyramide (RP) zu verstehen, wobei die axialen Bindungen der TBP in eine äquatoriale Lücke einknicken, die sich da aufhin aufweitet: [Winkel (4-P-5) > 120°, (1-P-2) < 180°]



Für die bisher strukturell untersuchten Spirophosphorane 1-16 und 133 wurde in Diagramm 7 der Achsenwinkel (1-P-2) gegen den Äquatorwinkel (4-P-5) aufgetragen, so daß der Verzerrungsgrad abgeschätzt werden kann⁺. (vgl. Lit. 149)

⁺ Nach R.R.Holmes²⁸⁵, der die gleiche Verzerrung am Beispiel von 16 Phosphoranstrukturen in einer kürzlich erschienenen Arbeit diskutiert, ist die Summe der beobachteten Einzelabweichungen aller 10 Winkel am Phosphor von den bei idealer trigonal-bipyramidaler - oder rechteckig - pyramidalen Struktur geforderten ein geeignetes Maß für den Verzerrungsgrad. Grundlage dieser Betrachtungsweise ist jedoch eine Rechteckspyramide mit definierten Bindungswinkeln, was uns nicht sinnvoll erscheint.

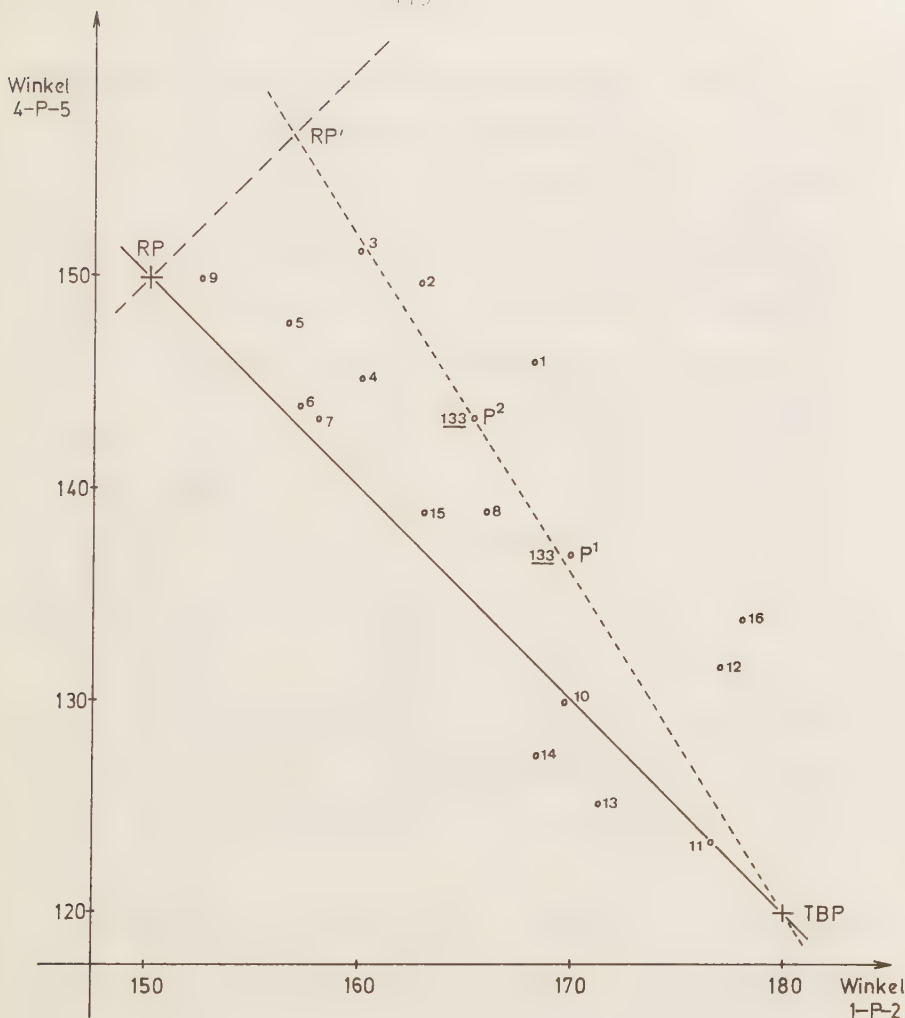


Diagramm 7: Verzerrung spirobicyclischer Phosphorane⁺.

Diagramm 7 läßt einige Faktoren erkennen, die zur Stabilisierung der genannten Strukturalternativen beitragen:

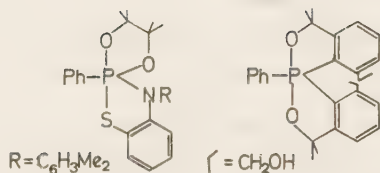
⁺ Die Schnittpunkte der Apex-Basiswinkel (4-P-5) und (1-P-2) für beliebige, rechteckig-pyramidale Strukturen sollten auf einer Geraden durch RP und RP' liegen.

Handwritten text, likely a signature or name, appearing as a series of connected loops and strokes.

Handwritten text, likely a signature or name, appearing as a series of connected loops and strokes.

Handwritten text, likely a signature or name, appearing as a series of connected loops and strokes.

Handwritten text, likely a signature or name, appearing as a series of connected loops and strokes.



15 [295]

16 [293]

3.6.1. Struktur des 'o-Phenylene-orthophosphats' 133⁺

133 kristallisiert monoklin $C2/C$ mit $a = 16.005(7)$, $b = 11.145(4)$, $c = 30.380(8)\text{\AA}$, $\beta = 97.84(5)^\circ$, $Z = 8$, $d_{\text{ber.}} = 1.49 \text{ g cm}^{-3}$.

Die Struktur wurde mit Patterson- und Differenz-Synthesen gelöst und für 1410 unabhängige Reflexe [$I > 2.0\sigma(I)$] zu $R = 0.070$, $R_w = 0.062$ verfeinert.

Wie bei allen bislang untersuchten Spirophosphoranen ist die trigonal-bipyramidale Koordination des Phosphors auf eine rechteckige Pyramide (mit den Ringen an den etwas längeren Rechteckseiten) hin verzerrt. Bemerkenswerterweise unterscheidet sich der Verzerrungsgrad für die beiden Phosphoratome aber erheblich. Während zum Vergleich das Bis(brenzkatechyl)phenoxyphosphoran²⁸⁸ Nr. 3 (Diagramm 7) weitgehend der Rechteckspyramide angenähert ist (zu etwa 85%), beträgt die Verzerrung in 133 etwa 63% (P^2) und 45% (P^1) – die geringste, die bisher für ein Bis(brenzkatechyl)phosphoran beobachtet wurde. Die Varianz zeigt, daß der Verzerrungsgrad nicht allein (wie bisher angenommen¹⁹⁷) durch die relative Elektronegativität des acyclischen Liganden festgelegt wird. Die insgesamt 10 PO-Bindungslängen zerfallen klar in 3 Gruppen: 4 axial-endocyclische um $1.68\text{\AA}$, 4 äquatorial-endocyclische um $1.64\text{\AA}$ und 2 exocyclische um $1.58\text{\AA}$.

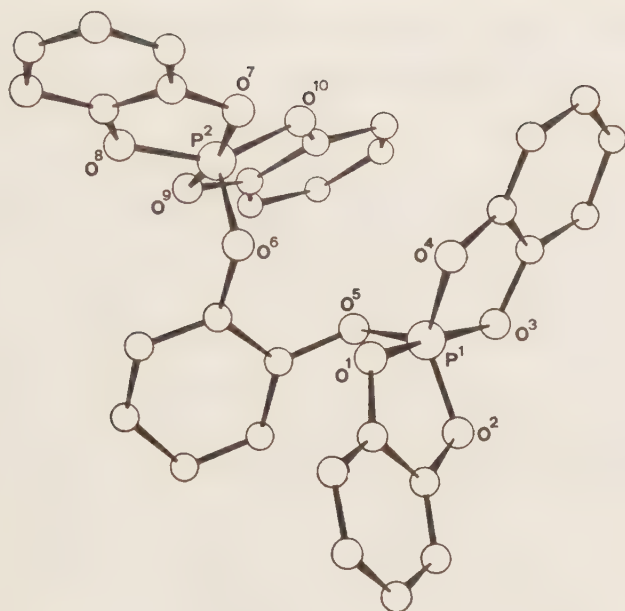


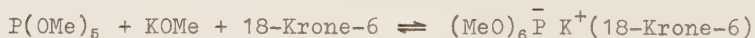
Abb. 22 Molekülgeometrie von 133

Bindungswinkel am Phosphor und ihre Interpretation
als Übergang von trigonal-bipyramidal (TBP)
zu rechteckig-pyramidal (RP) Koordination:

TBP	RP		
diaxial	→ diagonal	O ¹ P ¹ O ³ 169.9(5)	O ⁷ P ² O ⁹ 165.3(4)
diäquatorial	→ diagonal	O ² P ¹ O ⁴ 137.0(5)	O ⁸ P ² O ¹⁰ 143.5(4)
diäquatorial	→ apical-basal	{ O ² P ¹ O ⁵ 110.8(4)	{ O ⁶ P ² O ⁸ 108.2(4)
		{ O ⁴ P ¹ O ⁵ 112.2(4)	{ O ⁶ P ² O ¹⁰ 108.3(4)
axial-äquatorial	→ apical-basal	{ O ¹ P ¹ O ⁵ 97.2(4)	{ O ⁶ P ² O ⁹ 100.7(4)
		{ O ³ O ¹ O ⁵ 93.0(4)	{ O ⁶ P ² O ⁷ 94.0(4)
axial-äquatorial	→ dibasal (endocyclisch)	{ O ¹ P ¹ O ² 90.8(4)	{ O ⁹ P ² O ¹⁰ 91.6(4)
		{ O ³ P ¹ O ⁴ 90.9(4)	{ O ⁷ P ² O ⁸ 91.7(4)
axial-äquatorial	→ dibasal (exocyclisch)	{ O ¹ P ¹ O ⁴ 85.0(4)	{ O ⁸ P ² O ⁹ 82.7(4)
		{ O ² P ¹ O ³ 85.9(4)	{ O ⁷ P ² O ¹⁰ 84.8(4)

D Kationen des hexakoordinierten Phosphors durch Addition an Spirophosphorane

Wie die Additionen und Cycloadditionen der Fünfringphosphazene sowie die Cyclokondensationsreaktionen der Thiophosphorylgruppe gezeigt haben, kann ein Phosphoratom, das in einen oder mehrere kleine Ringe einbezogen ist, die Koordinationszahlen 5 und 6 merklich leichter erreichen und halten, als ein acyclisch substituiertes. Besonders deutlich tritt das zutage, wenn seine Nachbarn im Ring elektronegativer sind, wie im Fall der Benzodioxaphosphole, die den Übergang $\delta^4 \rightarrow \delta^6$ außerordentlich begünstigen und zu thermisch wie chemisch bemerkenswert stabilen Phosphat-Anionen (wie z.B. 131 bzw. 132) mit hexakoordiniertem Phosphor führen (vgl. C 3.5.). Acyclische Vertreter sind selten, in Lösung instabil^{307b} und bisher nur in einem Fall durch Stabilisierung mit 'großen Kationen' isoliert^{307a}:

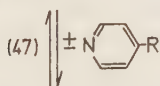
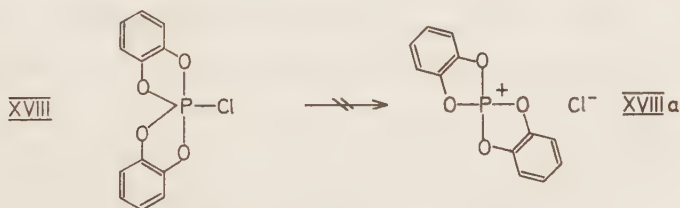


1. Addition von Pyridin

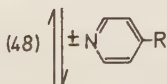
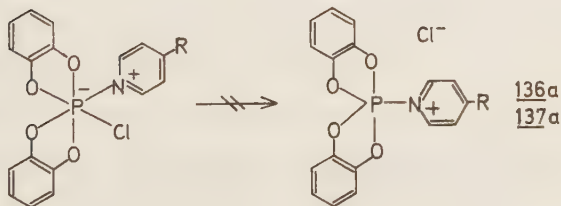
Das schon 1927 von Anschütz³⁰⁶ als Abkömmling der hypothetischen Orthophosphorsäure beschriebene 'Dibrenzkatechyl-phosphormonochlorid' liegt nach der ^{31}P -NMR-Verschiebung³⁰⁸ und einer kürzlich durchgeführten Röntgenstrukturanalyse²⁸⁷ sowohl in Lösung als auch im Kristall auf Grund der Ringstabilisierung als Chlorphosphoran mit pentakoordiniertem Phosphor und nicht als Phosphoniumchlorid XVIIIa vor. Wenn XVIII auch nicht spontan

dissoziiert, so konnte man doch erwarten, daß eine Neutralbase das Chlor daraus als Anion verdrängen würde.

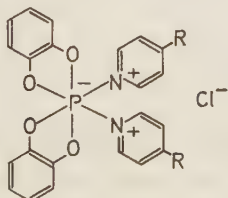
Mit Pyridin (bzw. 4-Methylpyridin) bildet XVIII Addukte im Verhältnis 1:1 und 1:2. Dabei entsteht in der ersten Stufe jedoch noch keine ionische Verbindung (136a, 137a), sondern im Rahmen eines Gleichgewichts 136 (R = H) und 137 (R = Me) mit hexakoor-diniertem Phosphor. Erst in der folgenden Stufe kommt es zu kei-ner weiteren Erhöhung der Koordinationszahl; das eintretende Py-ridin substituiert das Chlorid und es bilden sich die Kationen 138 bzw. 139 - farblose, hydrolyseempfindliche Verbindungen, die Chloroform im Kristall einschließen und im HV verwittern.



R	H	Me
	<u>136</u>	<u>137</u>
$\delta^{31}\text{P}$	≥ 84.5	≥ 86.5



R	H	Me
	<u>138</u>	<u>139</u>
$\delta^{31}\text{P}$	+100.0	+102.0
Versuch	154	155



Hexakoordination des Phosphors wird sonst nur in Anionen und Neutralverbindungen erreicht. Die bislang einzigen kationischen Vertreter sind Addukte des PCl_4^+ mit Phenanthrolin^{309,310} (isomerisierbar) und mit Pyridin, Thiophen und Tetrahydrofuran³⁰⁹ (nur IR-spektroskopisch nachgewiesen)⁺

³¹P-NMR-spektroskopische Bestimmung der Gleichgewichtszusammensetzung

Die Gleichgewichte (47) und (48) können im ³¹P-NMR-Spektrum verfolgt werden. In mehreren parallelen Meßreihen wurden dazu möglichst konzentrierte Lösungen des Chlorphosphorans XVIII in Chloroform mit steigenden Mengen Pyridin versetzt. (Versuche 156).

Diagramm 8 zeigt eine Auswahl der dabei erhaltenen Spekten:

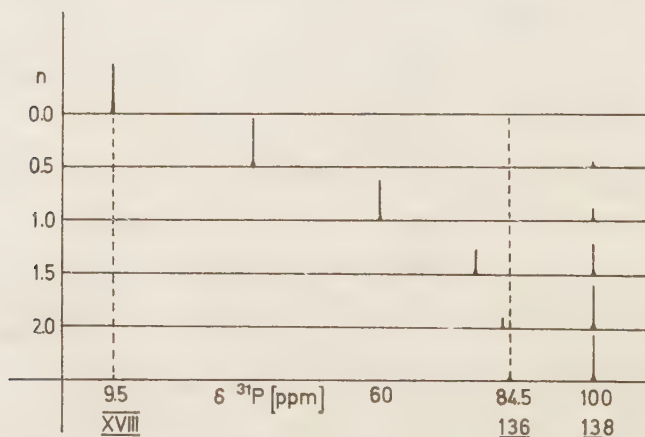


Diagramm 8 ³¹P-NMR-Spektren von Gleichgewichtsgemischen XVIII $\rightleftharpoons$ 136 $\rightleftharpoons$ 138 bei Molverhältnissen n von eingesetztem Pyridin zu XVIII zwischen 0 und 2.5

⁺ In jüngster Zeit wurden auch Addukte von PCl_4^+ mit Bipyridin und Pyridin isoliert und spektroskopisch gesichert³⁵⁵.

Durch die Pyridinzugaben wird das zunächst bei 9.5 ppm liegende Signal von XVIII zu immer höherem Feld verschoben. Jedoch wird dabei die chemische Verschiebung von 136 mit 84.5 ppm als Grenzwert erst bei einem erheblichen Pyridinüberschuß erreicht. Der Übergang XVIII $\rightleftharpoons$ 136 erfolgt bei Raumtemperatur zu rasch, als daß das NMR-Experiment die beiden Verbindungen noch gesondert registrieren könnte. Die Lagen des Signals stellen das jeweilige arithmetische Mittel ihrer Verschiebungen dar. Da die Addition bzw. Abspaltung von Pyridin ohne große Reorganisation des Molekülgerüsts ablaufen kann, bleibt ihr Aktivierungsbedarf klein und das Gleichgewicht mobil.

Neben dem erwähnten Signal taucht schon bei geringen Pyridinzugaben ein zweites, bei 100.0 ppm lagekonstantes auf, das dem Kation 138 zuzuordnen ist. Seine Intensität wächst mit der Menge des zugesetzten Pyridins auf Kosten des anderen an. Der Übergang 136 $\rightleftharpoons$ 138 stellt eine Substitutionsreaktion dar und bedarf einer höheren Aktivierung als der vorausgehende. Das Gleichgewicht (48) ist dementsprechend weniger mobil; immerhin war es aber in den zwischen Pyridinzugabe und erster Messung verstreichenden ca. 5 Minuten stets vollständig eingestellt.

Aus der relativen Intensität der Signale und der chemischen Verschiebung des tieferliegenden Signals wurde die Zusammensetzung des Gleichgewichtsgemisches im Bereich zwischen 0 und 2,5 mol Pyridin je mol XVIII ermittelt. (Diagramm 9) Das 1:1 Addukt 136 erreicht danach höchstens eine Gleichgewichtskonzentration von knapp 60% und kann aus dem Gemisch nicht isoliert werden. Dagegen kristallisiert 138 (ebenso wie 139 für R = Me) aus konzentrierten Lösungen mit überschüssigem Pyridin nahezu quantitativ aus.

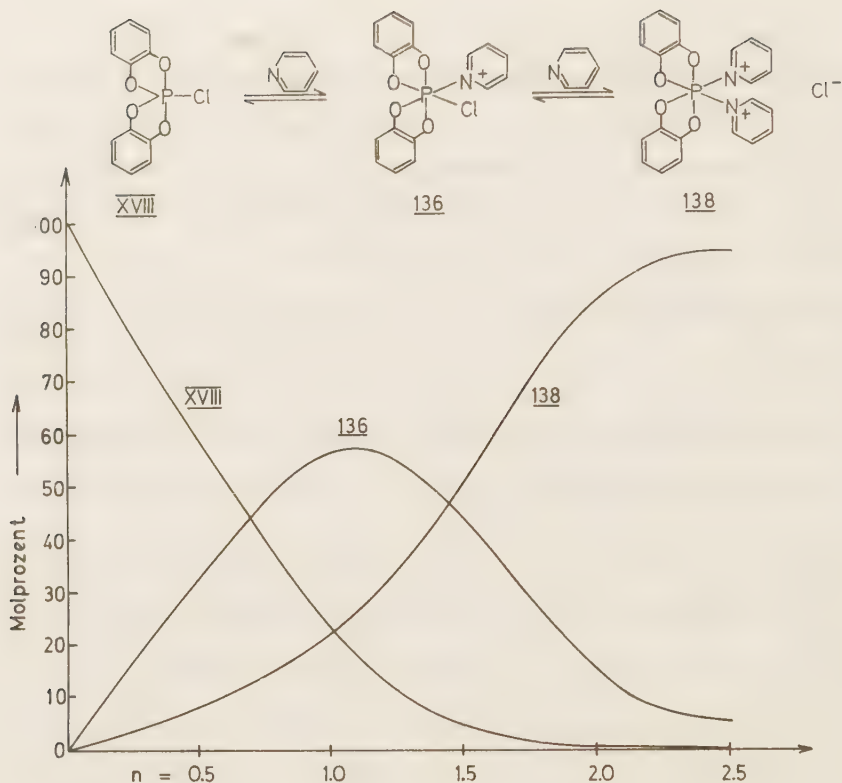


Diagramm 9 Gleichgewichtszusammensetzung im System XVIII (0.7 m CHCl_3)/Pyridin in Abhängigkeit von der pro Mol XVIII zugesetzten Molzahl n Pyridin bei 48°C.

Beim Auflösen von kristallinem **138** stellen sich erwartungsgemäß die obigen Gleichgewichte rasch wieder ein und verschieben sich beim Verdünnen der Lösung zugunsten von **136** bzw. XVIII. (Versuch 157) Die Umsetzung von XVIII mit 4-Methylpyridin führt zu den gleichen Ergebnissen.

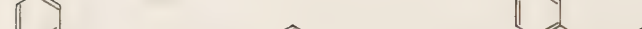
Ähnliche Gleichgewichte zwischen Phosphor der Koordinationszahl 5 und 6 beobachteten F.Ramirez³¹¹ et al. und G.Gence³¹², die je-

doch auf Grund der geringeren Mobilität des nichtcyclischen Phosphoranliganden nur zur Stufe des neutralen, hexakoordinierten Addukts führen.



2. Addition von 2,2'-Bipyridin

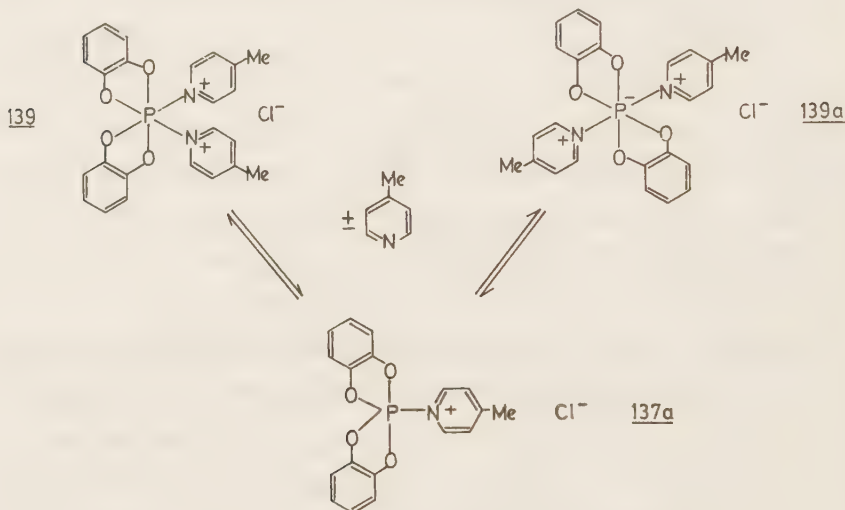
Mit 2,2'-Bipyridin reagiert XVIII ungleich langsamer als mit Pyridin und ohne erkennbares Gleichgewicht vollständig zu 140 (Versuch 158). Das hierbei gebildete Kation ist im Gegensatz zu den sehr empfindlichen Pyridinaddukten so stabil, daß 140 aus siedendem Wasser umkristallisiert und durch doppelte Umsetzung in Wasser oder Methanol unschwer in die gelben bis orangeroten Salze 141-145 überführt werden kann.

(49) 

¹H-NMR-Spektren

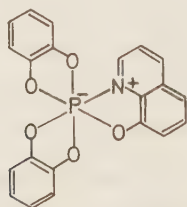
Das Signal des $[AB]_2$ -Spinsystems der Phenylenprotonen stellt bei Brenzkatechin nur eine einzelne Linie ohne erkennbare Feinstruktur dar. Auch für das Phosphoran XVIII hat ihr Signal die gleiche Form. Die bei der trigonal-bipyramidalen Geometrie von XVIII an sich gegebene Inäquivalenz der axial und äquatorial stehenden Protonen wird offenbar durch eine rasche Pseudorotation unwirksam. Auch im Kation von 140-145 sind mit vorgegebener cis-Anordnung des Bipyridins die Phenylenprotonen in 3- und 6-Stellung bzw. im 4- und 5-Stellung notwendig inäquivalent und liefern dementsprechend deutlich aufgespalten und auf einer Breite von 46 Hz einander überlagerte Signale (Meßfrequenz 60 MHz). Im Falle des Kations 138 bzw. 139 liefern die Phenylenprotonen bei Raumtemperatur jedoch wieder nur ein Singulett. Das legt eine trans-Stellung 138a (139a) der Liganden nahe, in der die Phenylenprotonen wieder $[AB]_2$ -Systeme darstellen würden. Beim Abkühlen der Lösung (untersucht wurde die 4-Methylpyridinverbindung 139 in $CDCl_3$) verbreitert sich das Signal jedoch und spaltet bei $-50^\circ C$ zu einer komplexen, 46 Hz-breiten Signalüberlagerung auf, die ganz der für 140-145 beschriebenen gleicht. Dabei bleiben aber das 4-Methyl-Singulett und das p-Phenylen- $[AB]_2$ -Signal des Methylpyridins völlig unverändert. Man kann daraus schließen, daß 139 (und auch 138) in Lösung in der cis-Form vorliegt und mit einer sehr geringen Konzentration des Kations 137a (bzw. 136a) in einem mobilen Abspaltungs- und Anlagerungsgleichgewicht steht. In der Pentakoordination verlieren dann die Phenylenprotonen wieder durch Pseudorotation paarweise ihre Inäquivalenz. Da im Tieftemperaturspektrum von 139 die Signale des Methylpyridins

nur einfach auftreten, ist eine nennenswerte Gleichgewichtsbe-
teilung der trans-Form 139a auszuschließen.

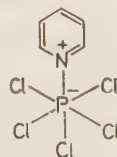


^{31}P -NMR-Spektren

Die chemische Verschiebung $\delta^{31}\text{P}$ ist ein gutes Indiz für die Koordinationszahl des Phosphors. Der bisher bekannte Verschiebungsbereich der Hexakoordination erstreckt sich dabei von +78 ppm bis zu + 310 ppm.



$\delta^{31}\text{P}$: +78 [312, 313]



+310 [314]

Angesichts der Begünstigung hoher Koordination durch den Benzo-
dioxaphosphorinring bezieht sich ein guter Teil der für hexakoordi-

nierten Phosphor gemessenen Verschiebungen auf Bis(brenzkatechyl)-Verbindungen. Sie sind in Tabelle 36 zusammengestellt. Die an den vorstehend beschriebenen ersten Kationen dieser Art gemessenen Verschiebungen ordnen sich zwanglos in die Werte der bekannten Anionen und Neutralverbindungen ein. Sie können also sicher als Beleg für ihre Hexakoordination dienen.

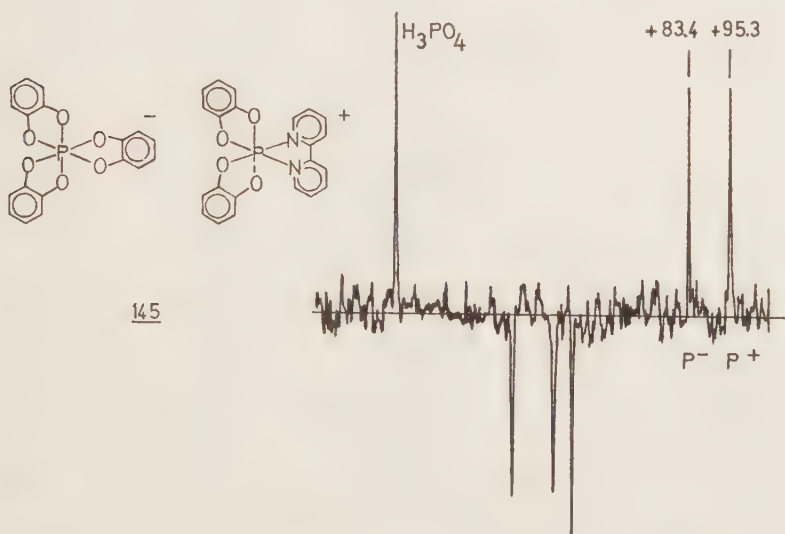


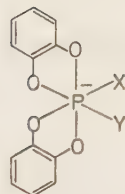
Abb. 23 ^{31}P -NMR-Spektrum von 145 in DMSO

1.4.-zweizählige Liganden führen im allgemeinen zu einer geringeren Abschirmung des Phosphors als 1.5.-zweizählige oder Einzelliganden. Das ist für O-Liganden⁺ an den Verbindungen w,x,y/u,v/t zu erkennen und findet sich an den neu hinzukommenden Beispielen m/k,l/i,j nun auch für N-Liganden.

⁺ vgl. dazu eine parallele Beobachtung am pentakoordinierten Phosphor: F.Ramirez Acc.chem.Res. 1,168[1968]

Tabelle 36

Chemische Verschiebung von Bis(brenzkatechyl)-
Derivaten des hexakoordinierten Phosphors.



	X	Y	$\delta^{31}\text{P}$	Literatur
a	$\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4$		106	304
b	H	Me	113.5	315
c	H	C_6H_5	108.8	315
d	H	C_6F_5	133.4	315
e	H	$\text{N}(\text{CH}_2)_4$	99.1	316
f	H	$\text{N}(\text{C}_5\text{H}_5)^+$	96,97	312,313
g	H	OAlkyl	97.1-98.1	316
h	H	OAryl	98.1-99	305,313,316
i(138)	$\text{N}(\text{C}_5\text{H}_5)^+$	$\text{N}(\text{C}_5\text{H}_5)^+$	100	diese Arbeit D1
j(139)	$\text{NC}_5\text{H}_4\text{Me}(4)^+$	$\text{NC}_5\text{H}_4\text{Me}(4)^+$	102	diese Arbeit D1
k(146)	$2.2'-\text{NC}_5\text{H}_4-\text{NH}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}^{2+}$		112	diese Arbeit D3
l(147)	$2.2'-\text{NC}_5\text{H}_4=\text{N}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}^+$		120	diese Arbeit D3
m(140-145)	$2.2'-\text{NC}_5\text{H}_4-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}^{2+}$		95	diese Arbeit D2
n(136)	Cl	NC_5H_5^+	84.5	diese Arbeit D1
o(137)	Cl	$\text{NC}_5\text{H}_4\text{Me}(4)^+$	86.5	diese Arbeit D1
p	OMe	NC_5H_5^+	(58)	312,313
q	OC_6H_4	NC_5H_5^+	(43.5)	312,313
r	$\text{OCH}_2-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}(2)^+$		87	312,313
s	$8-\text{OC}_9\text{H}_6\text{N}^+$		78	312,313
t	OC_6H_5	OC_6H_5	107	304
u	$\text{OC}(\text{Me})=\text{CH}-\text{COMe}^+$		104.1	313
v	$2-\text{OC}_6\text{H}_4-\text{CO}_2$		106	317
w	$2-\text{OC}_6\text{H}_4\text{O}$		83	283,304
x	$\text{OC}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_5)$		86	318
y	OCR_2-CO_2		90-91	317,329

Anmerkungen zu den Verbindungen f: Es handelt sich hier um Methylbrenzkatechin-Derivate; die Werte geben ein durch Pyridin-überschuß und Abkühlen auf ca. -60°C weitgehend auf die Seite der Hexakoordination gebrachtes Gleichgewicht wieder. - n, o: Aus Gleichgewichtsuntersuchungen auf reine Hexakoordination extrapolierte Werte; - p, q: Gleichgewichte mit geringer Beteiligung der hexakoordinierten Spezies. Von Bis(brenzkatechyl)hydridophosphoranen (XVIII, H anstelle Cl) sind dagegen Pyridinaddukte (136, H anstelle Cl) isoliert worden^{312,313,319,320,321}, desgleichen von dem verwandten spirocyclischen Hexafluorbuten-diolatobrenzkatechyl-phenoxyphosphoran³¹¹. Die Pyridinaddukte von Bis(brenzkatechyl)-methoxy- und phenoxyphosphoran (136, OCH_3 bzw. OC_6H_5 anstelle von Cl) sind nicht mehr isolierbar, geben sich aber noch durch eine Hochfeldverschiebung des ^{31}P -Signals in Lösung (besonders bei Kühlung) zu erkennen^{312,313}. Für das Bis(brenzkatechyl)-phenyl- und -diäthylaminophosphoran(XVIII, Ph- bzw. NEt_2 anstelle Cl) bleibt die Adduktbildung ganz aus³¹². Für eine q entsprechende, aber stabilere Verbindung mit Hexafluorbutendiolat anstelle eines Brenzkatechyls findet man in überschüssigem Pyridin 82 ppm. - y: R = H, C_6H_5 bzw. CH_3 , CH_3 ³¹¹.

2.1. Molekülstruktur des 2,2'-Bipyridin-bis(brenzkatechyl)-
phosphonium-hexafluorophosphats 141

Die einzigen bisher durch Röntgenstrukturanalyse charakterisierten Nichthalogenverbindungen mit hexakoordiniertem Phosphor sind das Trisbrenzkatechylphosphat-Anion 131 (als Triethylammonium-Salz³⁴⁷) und ein Carbatatophosphat¹⁹⁸. Alle anderen Strukturanalysen betreffen Halogenverbindungen, die frühesten die Anionen PF_6^- ³⁴³⁻³⁴⁵ und PCl_6^- ³⁴⁶ (in $\text{PCl}_4^+ \text{PCl}_6^-$), die späteren Fluor- bzw. Chlor-diazaphosphetidin-Betaine^{325a,b} sowie neutrale Pyridin³⁴⁸- und Oxychinolinkomplexe³⁴⁹⁻³⁵⁰ von Fluorophoranen.

Die erwartete Verzerrung der Oktaedersymmetrie bei Austausch von einem der zweizähnigen Brenzkatechyl-Liganden von 131 gegen 2,2'-Bipyridin in den neuen Kationen 140-145, wurde am Beispiel des Hexafluorophosphats 141 durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt³⁵⁷.

141 kristallisiert monoklin, $\underline{C2/C}$, mit den diffraktometrisch bestimmten Gitterkonstanten $\underline{a} = 18.654(4)$, $\underline{b} = 10.131(2)$, $\underline{c} = 24.344(4)\text{\AA}$, $\beta = 99.53(4)^\circ$, $z = 8$, $\underline{M} = 548.3$, $\underline{D}_{\text{ber}} = 1.61 \text{ g cm}^{-3}$. Die Struktur wurde aus 3441 Reflexen bis zu $\underline{R} = 0.083$, $\underline{R}_w = 0.079$ verfeinert.

⁺ Die Röntgenstrukturanalyse wurde von Herrn Priv.-Doz. Dr. W.S.Sheldrick, Gesellschaft für Biotechnologische Forschung mbH, Braunschweig-Stöckheim, durchgeführt.

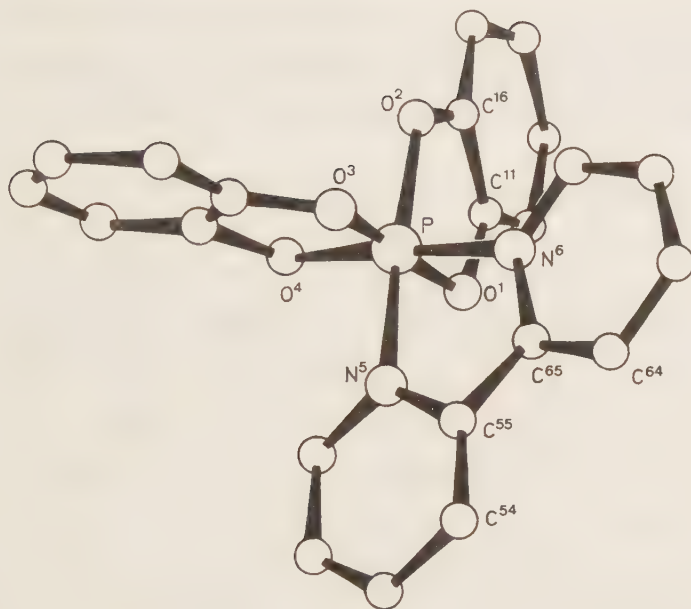
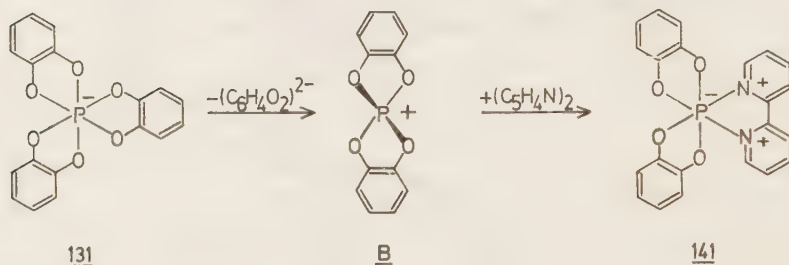


Abb. 24 Perspektivische Darstellung der Kristallstruktur des 2,2'-Bipyridin-bis(brenzkatechyl)phosphonium-Ions 141

Tabelle 37 Einige Bindungslängen ($\text{\AA}$) und Bindungswinkel ($^\circ$) mit Standardabweichungen ().

Bindungslängen		Bindungswinkel	
PO_1	1.671(3)	$\text{O}_1 \text{PO}_2$	92.8(2)
PO_2	1.671(3)	$\text{O}_4 \text{PO}_3$	93.1(1)
PO_3	1.672(3)	$\text{N}_6 \text{PN}_5$	81.7(2)
PO_4	1.668(3)	$\text{O}_1 \text{PN}_5$	83.4(2)
PN_5	1.898(4)	$\text{O}_1 \text{PN}_6$	91.5(2)
PN_6	1.896(4)	$\text{O}_1 \text{PO}_4$	91.6(2)
$\text{C}_{65} \text{C}_{55}$	1.467(7)	$\text{O}_2 \text{PO}_4$	95.7(2)
$\text{O}_1 \text{C}_{11}$	1.380(5)	$\text{O}_2 \text{PO}_3$	92.2(2)
$\text{O}_2 \text{C}_{16}$	1.382(6)	$\text{O}_3 \text{PN}_5$	90.9(2)
		$\text{O}_3 \text{PN}_6$	83.1(1)
		$\text{O}_4 \text{PN}_5$	90.8(2)
		$\text{O}_1 \text{PO}_3$	172.7(1)
		$\text{N}_6 \text{PO}_4$	171.5(2)
		$\text{N}_5 \text{PO}_2$	172.5(2)
		$\text{C}_{55} \text{C}_{65} \text{N}_6$	112.2(4)
		$\text{C}_{65} \text{C}_{55} \text{N}_5$	112.0(4)

Die strukturellen Details von 141 können anhand seiner formalen Herleitung von B durch den Austausch eines Brenzkatechin - durch einen Bipyridin - Liganden anschaulich gedeutet werden.



Im gedachten⁺, nach Wegnahme eines Brenzkatechin-Liganden aus 131 verbleibenden Kation B sollte der Phosphor eine verzerrt tetraedrische Umgebung annehmen und im Vergleich zu 131 sollten die Bindungswinkel am Phosphor geweitet und die P-O Abstände verkürzt sein. Die Anlagerung von Bipyridin an B sollte dann wieder weitgehend zur ursprünglichen oktaedrischen Koordinationsgeometrie zurückführen, jedoch - da Bipyridin ein schwächerer Donor ist als das Brenzkatechin-Dianion - nicht mehr vollständig. Sie sollte etwas auf tetraedrische Koordinationsgeometrie (d.h. auf B hin) verzerrt bleiben, wie für 141 beim folgenden Vergleich mit 131 zu erkennen ist:

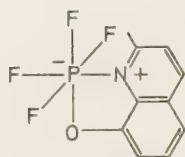
- 1) Die durchschnittliche P-O Bindungslänge ist um 0.045 Å von 1.715(8) auf 1.670(2) Å verkürzt und wird dabei den durch-

⁺ B selbst wurde kürzlich als Hexachloroantimonat isoliert²²¹.

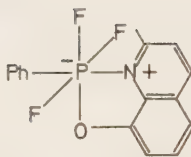
schnittlichen basalen P-O Bindungslängen in den rechteckig-pyramidalen Bis(brenzkatechyl)phosphoranen $(C_6H_4O_2)_2PY$ ($Y = Me, Ph, OPh$ ²⁸⁸⁻²⁹⁰) von 1.662, 1.669 bzw. Å recht ähnlich.

- 2) Alle OPO-Bindungswinkel sind signifikant aufgeweitet, die endocyclischen um 1.6° von $91.4(2)$ auf durchschnittlich $93.0(2)^\circ$, der dazu senkrechte exocyclische um 3.0° von $92.7(2)$ auf $95.7(2)^\circ$, die beiden anderen noch deutlicher von $87.3(2)$ und $88.6(2)$ auf $91.6(2)$ und $92.2(2)^\circ$
- 3) Die in 131 fast gestreckte OPO-Achse [$178.7(2)^\circ$] ist in 141 in Richtung auf den Bipyridin-Liganden eingeknickt [$172.7(1)^\circ$] und nähert sich dabei immerhin um 10% dem Tetraederwinkel. Aufgrund der Asymmetrie der Molekel weist der Knick nicht genau auf die NPN-Winkelhalbierende und führt deshalb zu jeweils einem kleinen und einem großen OPN-Winkel von durchschnittlich $83.2(2)$ und $91.2(3)^\circ$. Eine ähnliche Einknickung der FPF-Bindungswinkel in Richtung auf die koordinative NP-Bindung wird auch in $F_5P \cdot \text{Pyridin}$ ³⁴⁸ und in den Komplexen XIX ³⁴⁹ und XX ³⁵⁰ beobachtet.

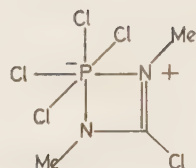
Insgesamt entspricht die Bipyridin-Koordination in 141 weitgehend der im SiF_4 -Komplex $XXII$ ³⁵¹ (SiN 1.98 Å, $NSiN$ 79.7°). Des- sen Koordinationsgeometrie kann in gleicher Weise gedeutet werden, nur daß die Abweichungen vom Oktaeder für den SiF_4 -Teil noch etwas weiter auf den Tetraeder zugehen und daß die hier gebotene C_{2v} -Symmetrie auch erhalten bleibt.



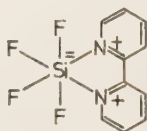
XIX [349]



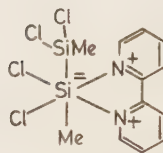
XX [350]



XXI [325a]



XXII [351]



XXIII [358]

Der unterstellten schwachen Koordination des Bipyridins entsprechend bleiben die PN-Bindungen mit 1.896(4) und 1.898(4) Å um 0.13 Å länger als die Einfachbindung (1.77 Å¹⁵). Sie entsprechen aber genau der im PF₅·Pyridin (Tab. 38).

Tab. 38 Längen koordinativer NP-Bindungen

Verbindung	P-Koordinationszahl	d(N-P)Å	Lit.
HP(OCH ₂ CH ₂) ₃ N ⁺	5	1.986	247
XX	6	1.980(4)	350
XIX	6	1.911(4)	349
XXI	6	1.91 (4) ^a	325a
F ₅ P·Pyridin	6	1.898(4)	348
<u>141</u>	6	1.897(4) ^b	Diese Arbeit

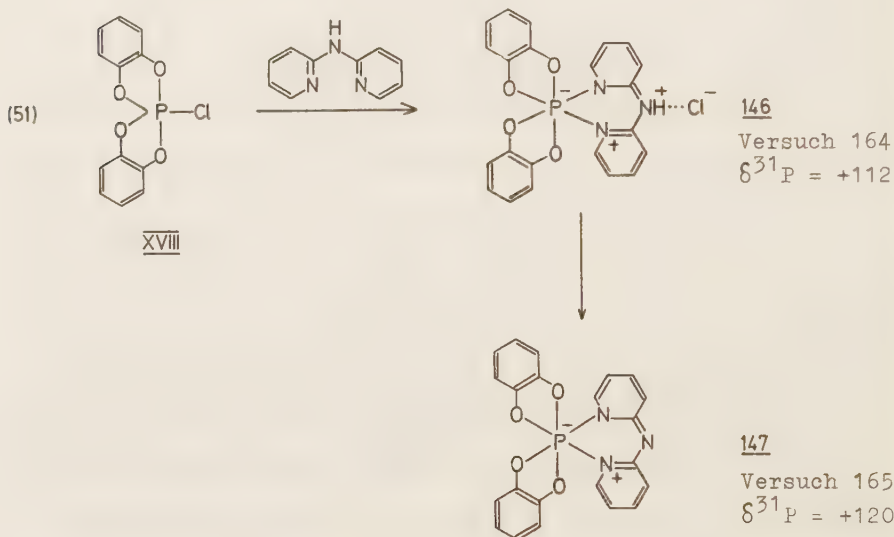
a) die zweite, nicht mehr als koordinativ anzusehende Bindung ist 1.85(6)Å lang. b) Mittelwert

Die NCC-Winkel an der Verknüpfung der beiden Pyridinringe sind mit $112.0(4)$ und $112.2(4)^\circ$ unseres Wissens die kleinsten, die bislang bei einem Bipyridin-Komplex beobachtet wurden. Zum Beispiel wurden NCC-Winkel von 113 und 115° in den Chelatringen von XXII³⁵¹ und XXIII³⁵⁸ gefunden. Die beiden Pyridinringe in 141 sind leicht gegeneinander geknickt; die Flächennormalen schließen einen Winkel von 4.7° ein, der die beobachtete Einknickung in analogen Systemen (z.B. 5.0° in XXIII) entspricht. Ausgehend von den Moleküldimensionen des freien, transplanaren 2,2'-Bipyridin³⁵⁴ (Planarität, CC-Abstand zwischen den Ringen = $1.5 \text{ \AA}$, NCC-Winkel im Chelatring 116°) errechnet man einen Abstand zwischen den o-Wasserstoffatomen H(54) und H(64) von etwa $2.1 \text{ \AA}$ ³⁵³. Als Folge der Verkleinerung der NCC-Winkel im Chelatring sowie der Einknickung der beiden Pyridinringe gegeneinander ist dieser nichtbindende Abstand auf $2.20 \text{ \AA}$ in 141 aufgeweitet.

Die beiden fünfgliedrigen Benzodioxaphospholringe sind längs der OO-Verbindungsline leicht gefaltet. Die geringe Abweichung von der Planarität kann wie bei den analogen Systemen mit pentakordiniertem Phosphor mit einer π -Delokalisierung über die Ringatome in Zusammenhang gebracht werden.

D 3. Addition von Di(2-pyridyl)amin

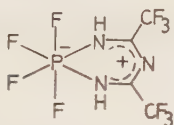
Wie 2,2'-Dipyridyl reagiert Di(2-pyridyl)amin mit dem Chlorphosphoran XVIII zum farblosen Kation 146. Bei Zugabe von Triethylamin erhält man daraus das gelbe Triazaphosphorin 147, das die für 146 charakteristischen, breiten 'Hydrochloridbanden' im IR-Spektrum zwischen $2600\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ nicht mehr zeigt.



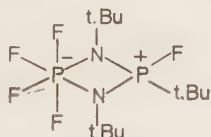
Die $\delta^{31}\text{P}$ -Werte von 146 und 147 belegen nicht nur die Hexakoordination des Phosphors, sondern aufgrund der verstärkten Abschirmung gegenüber Dipyridyl-Kationen (vgl. Tab. 36) auch die erwartete Sechsringstruktur.

Die Möglichkeit zur Ausbildung eines 14π -Systems bei 147 impliziert eine weitgehend planare Struktur des Triazaphosphorin-Sechsrings, die jedoch im Gegensatz zu einer am Bis(2,2'-dipyridyliminato)-palladium(II)-Komplex gesicherten 'Wannenform',³²²

des 1.5-zweizähligen Liganden stehen würde. Diese Strukturalternative zum planaren Sechsring müßte in 147 zu einer verstärkten Annäherung des Imino-Stickstoffs an den Phosphor führen. Bei 100-120°C lagert sich 147 um und geht quantitativ in eine Substanz mit einem ^{31}P -Signal bei +93.6 ppm über. Die Entschirmung des Phosphors, die in vergleichbarer Größe bei Fluorphosphaten zu finden ist

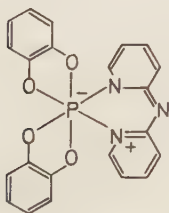


$$\delta^{31}\text{P} = +162.7 \text{ [323]}$$

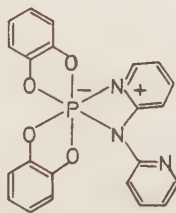


$$+139.0 \text{ [324]}$$

spricht für den Übergang zum Vierring 148, der trotz der auftretenden Ringspannung durchaus möglich erscheint, wenn man die Winkel und Bindungslängen des vergleichbaren, viergliedrigen Ringsystems XXI^{325a} (vgl.S.200) zum Vergleich heranzieht.



147



148

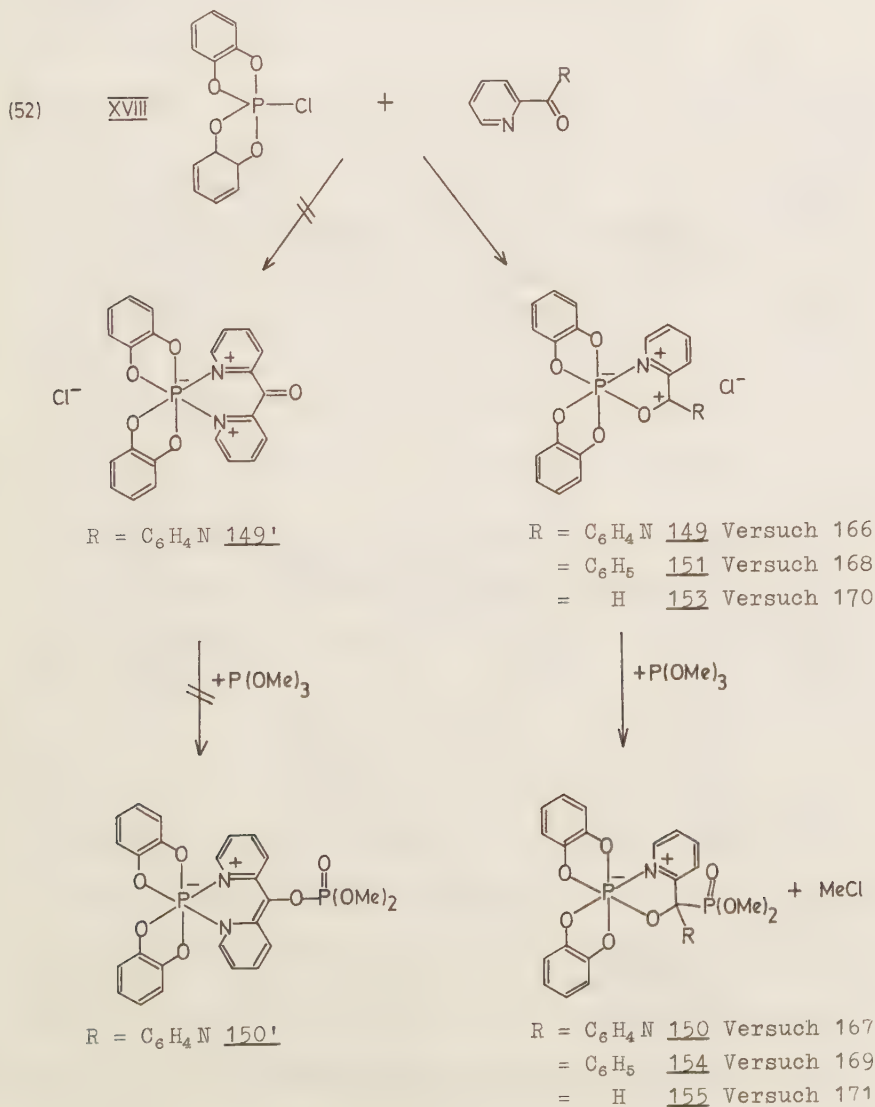
D 4. Umsetzungen mit Di(2-pyridyl)keton, 2-Benzoylpyridin und Pyridin-2-aldehyd.

Von Di-2-pyridylketon sind zahlreiche Metallkomplexe der Zusammensetzung $M(DPK)_2Hal_2$ ($M = Fe^{II}, Co^{II}, Ni^{II}, Mn^{II}, Cu^{II}$) bekannt³²⁶, die nach IR-spektroskopischen Untersuchungen durchwegs über die beiden Stickstoffatome der Pyridinringe koordiniert sind. Bei gleicher Koordination am Phosphor war für die Umsetzung des Chlorphosphorans XVIII mit Dipyridylketon das Kation 149' zu erwarten, das im Sinne einer Perkow-Reaktion³²⁷ in die Neutralverbindung 150' überführbar sein sollte.

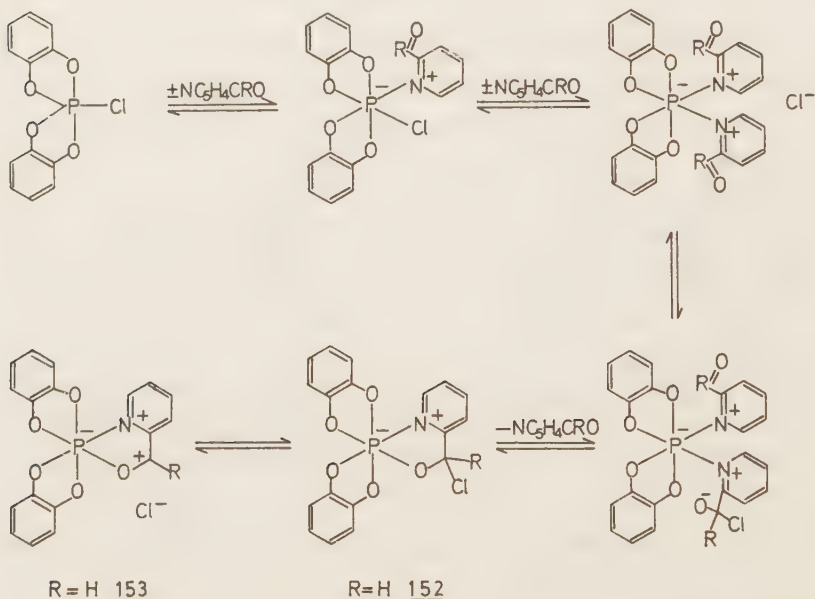
In 1. Reaktionsschritt wird jedoch eine farblose, in Chloroform schwerlösliche Verbindung isoliert, deren spektroskopische Daten nicht mit einem sechsgliedrigen Ringsystem - entsprechend 149' - zu vereinbaren sind. Für diese Struktur war eine ³¹P-Verschiebung von 110-120 Einheiten zu hohem Feld (vgl. Tab. 36), k und l) sowie ein Anstieg der Carbonylfrequenz³²⁶ im IR-Spektrum durch die koordinative Beanspruchung der Pyridinringe zu erwarten. Das beobachtete ³¹P-Signal ($\delta = +87.7$) und die drastische Erniedrigung der Carbonylfrequenz von 1675 cm^{-1} im unkomplexierten Dipyridylketon³²⁶ auf 1485 cm^{-1} sprechen vielmehr für eine O,N-Koordination (vgl. Tab. 36, r), die für das Folgeprodukt 150 NMR-spektroskopisch eindeutig belegt werden kann.

Im Gegensatz zu Dipyridylketon ist bei 2-Benzoylpyridin und Pyridin-2-aldehyd nur O,N-Addition möglich, so daß bei übereinstimmender Reaktion 150 auch chemisch gesichert wird. Benzoylpyridin tritt mit dem Chlorphosphoran XVIII bei Raumtemperatur innerhalb einer Woche unter Chlorsubstitution zum Kation 151 ($R = Ph$) zusammen. Pyridin-2-aldehyd ist wesentlich reaktiver und

bildet schon in etwa 10 Minuten das gelbe Kation 153 (R = H).
Wie bei 149 führt der nucleophile Angriff von Trimethylphosphit
am kationischen Kohlenstoff von 151 und 153 schließlich zu den
neutralen Addukten 154 (R = Ph) und 155 (R = H).



Bei der Umsetzung mit Pyridin-2-aldehyd beobachtet man im ersten ^{31}P -Spektrum (ca. 3 min. nach dem Zusammengeben) zwei intensitätsgleiche Signale bei $\delta = +84.6$ und $+85.1$, die in 3-4 Minuten zunehmend an Intensität zugunsten des Signals von 153 ($\delta = +90.2$) verlieren. Diese Signale werden einem Addukt 152 mit kovalent gebundenem Chlor zugeordnet, das als Diastereomengemisch (s.u.) auftreten sollte:



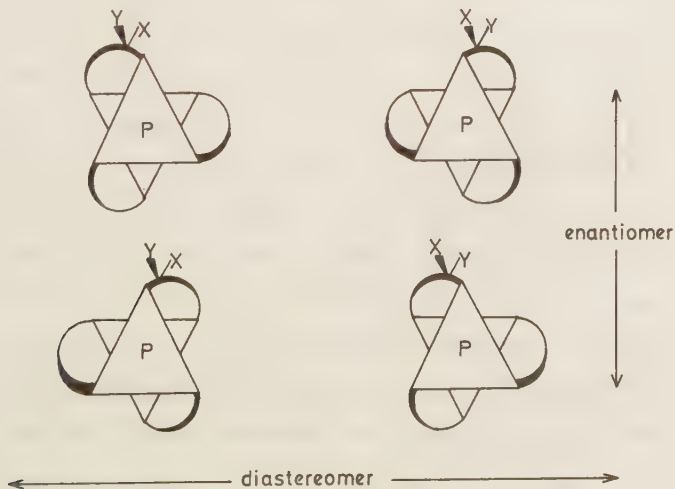
Wie in Kap. D 1. gezeigt, substituiert erst das zweite Mol Pyridin (in rascher Reaktion) das Chlor in XVIII. Der nucleophile Angriff des Chloridions am Carbonyl-Kohlenstoff führt dann unter Verdrängung eines Pyridinliganden zu 152, das relativ langsam wieder dissoziiert. Auch für die Umsetzungen von Dipyridylketon und Benzoylpyridin ist ein derartiger Reaktionsverlauf anzunehmen. Im Fall $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{N}$ und C_6H_5 ist jedoch die Dissoziation

des kovalent gebundenen Chlor zu 149 und 151 zu rasch (gut stabilisierte Kationen, vgl. Lit. 330), um die Zwischenstufe spektroskopisch erkennbar werden zu lassen.

Spektren

Wird ein Zentralatom oktaedrisch von drei zweizähligen Liganden umgeben, so entstehen Enantiomere. Dies gilt auch noch, wenn sich ein Ligand von den übrigen unterscheidet. Die Liganden lassen sich sowohl in einer 'Rechtsschraube Δ ' als auch einer 'Linksschraube Λ ' in das oktaedrische Gerüst einfügen und sind durch Symmetrieoperationen nicht ineinander überführbar. Die Trennung derartiger optischer Antipoden bei hexakoordinierten Phosphat-Anionen gelang erstmals D.Hellwinkel³²⁸ durch fraktionierte Kristallisation diastereomerer Salze und kürzlich einer französischen Arbeitsgruppe³²⁹.

Enthält einer der Liganden ein weiteres chirales Zentrum, entstehen Diastereomere. In der folgenden Abbildung wird der Oktaeder durch zwei Ebenen dargestellt, die senkrecht zu einer C_3 -Achse liegen:



150, 154 und 155 enthalten zusätzlich zur 'Dissymmetrie' des Oktaeders ein chirales C-Atom und liefern daher ein Gemisch der Diastereomeren A und B zu etwa gleichen Teilen. Ihre ^{31}P - und ^1H -NMR-Daten sind in Tabelle 39 zusammengestellt:

Tabelle 39

			$^{31}\text{P}^a$		$^1\text{H}(\text{CDCl}_3)^b$	
Verb.	R		δP^4	δP^6	δO^e	(J_{POCH})
<u>150</u>	$\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$	A	-15.8	85.2	3.74(10.0)	3.76(10.1)
		B	-14.8	86.0	3.50(10.1)	3.54(10.0)
<u>154</u>	C_6H_5	A	-15.8	85.6	3.56(9.6)	3.81(9.6)
		B	-14.9	86.5	3.40(9.6)	3.51(9.6)
<u>155</u>	H	A	-15.0	83.7	3.59(10.3)	3.78(10.5)
		B	-14.1	84.7	vgl. Versuch 171	

a: versuchsweise Zuordnung und für ^{31}P und ^1H nicht notwendigerweise übereinstimmend.

Die ^1H -NMR-Spektren von 150 und 154 entsprechen der Erwartung. Jedes der Isomeren liefert für die diastereotopen Methoxygruppen zwei intensitätsgleiche Signale, die durch Kopplung zum Phosphor jeweils dublettiert sind. Bei 150 beobachtet man ein hochsymmetrisches Achtlinienspektrum (vgl. Abb. 26), das durch Änderung des Lösungsmittels (o-Dichlorbenzol) oder der Meßfrequenz in zwei Gruppen von Dubletts separiert wird, die den Methoxygruppen der Diastereomeren A bzw. B zuzuordnen sind. Das unmittelbar nach dem Lösen der Substanz beobachtete Intensitätsverhältnis (50:50) verändert sich innerhalb von 24 Stunden nicht. Erhöhung der Temperatur in o-Dichlorbenzol als Lösungsmittel auf 75°C führt zur Koaleszenz der Methoxysignale, die schließlich bei

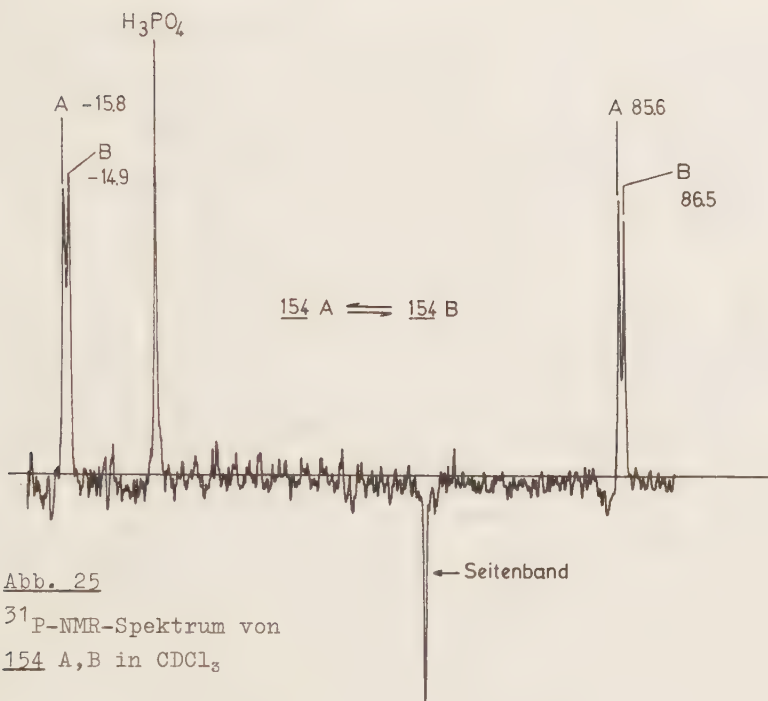


Abb. 25

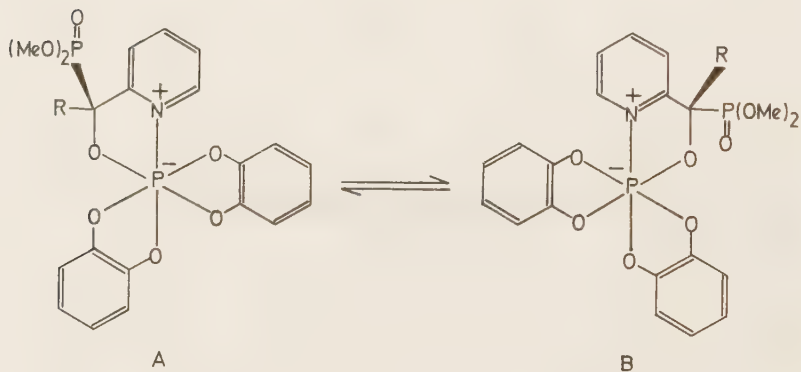
^{31}P -NMR-Spektrum von
154 A, B in CDCl_3

160°C durch zufällige Isochronie der diastereotopen Methoxygruppen zu einem Dublett (und nicht den erwarteten zwei Dubletts) zusammenfallen ($\delta = 3.56$, $J_{\text{POCH}} = 10.2 \text{ Hz}$). Die Methoxysignale von 154 koaleszieren bei 61°C und fallen bei 110°C zu zwei Dubletts bei $\delta = 3.45$ und 3.60 zusammen.

Abb. 26 ^1H -Methoxysignale von
150 bei 35°C (60 MHz)



Damit wird in beiden Fällen ein NMR-spektroskopisch rascher Austausch der Diastereomeren A und B angezeigt, dessen $\Delta G^\ddagger$ - Werte mit Literaturdaten, die an vergleichbaren Tricyclophosphaten ermittelt wurden^{313,329}, ausgezeichnet übereinstimmen.



Verb.	R	$\Delta G^\ddagger$ [kcal mol ⁻¹]
<u>150</u>	C ₆ H ₄ N	18.1
<u>154</u>	C ₆ H ₅	17.3

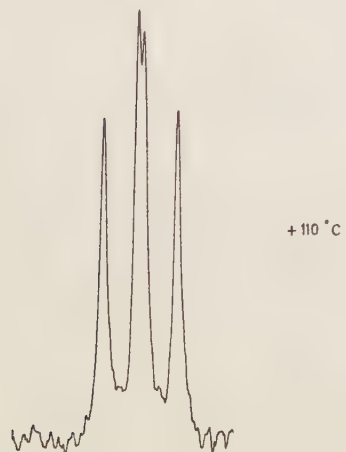
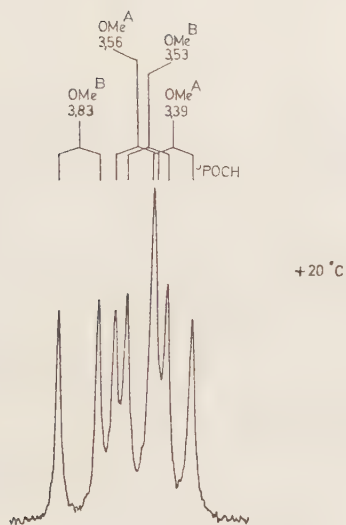


Abb. 27

^1H -Methoxysignale von
154 in 0.55 m o-Dichlor-
benzol.

Analysen und Spektren

C-, H- und N-Werte wurden durch Verbrennungsanalysen bestimmt. Bei Benützung von Zuschlägen (WO_3 , V_2O_5) verbesserten sich die C-Werte im allgemeinen um etwa 1%. Schmelzpunkte wurden, wenn nicht anders vermerkt, im offenen Röhrchen gemessen und sind unkorrigiert, die Molekulargewichte wurden osmometrisch in Chloroform bestimmt. IR-Spektren wurden mit einem 'Perkin Elmer 325 IR-Gitterspektrophotometer' als KBr-Preßling oder in Nujol- bzw. Hostaflon Suspension aufgenommen. Zur Aufnahme der ^1H -NMR-Spektren wurden ein 60 MHz Gerät (Varian-A-60) und ein 100 MHz-Gerät (Varian-HR-100), für die ^{31}P -NMR-Spektren ein Varian-HR-100 bei 40.5 MHz verwendet. Am gleichen Gerät wurden auch die ^{19}F -NMR-Spektren bei 94.1 MHz aufgenommen. Massenspektren wurden mit einem Varian-CH-7 Massenspektrometer aufgenommen.

Lösungsmittel

Die eingesetzten Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet: Et_2O wurde über CaCl_2 vorgetrocknet und über Benzophenon/Natrium bis zur Blaufärbung am Rückfluß erhitzt.

CH_3CN wurde nach 24-stündigem Rückflußkochen über P_2O_5 destilliert und mit Molekularsieb (Merck 3 Å) getrocknet.

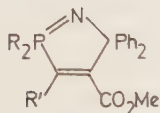
DMSO wurde durch Destillation über CaH_2 getrocknet.

Die übrigen Lösungsmittel - CCl_4 , CHCl_3 , CH_2Cl_2 , Aceton, o-Dichlorbenzol, DMF, Anisol, Toluol, n-Pentan, n-Hexan - wurden dynamisch über Molekularsieb (Merck 4 Å und 3 Å) absolutiert.

Sämtliche Versuche wurden unter Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. Die Glasgeräte wurden vor ihrer Verwendung bei 150°C ausgeheizt, an der HV-Apparatur abgekühlt und je nach Bedarf mit nachgetrocknetem 'Spezialargon' oder 'Stickstoff nachgereinigt' der Firma Linde gefüllt.

Ausgangsverbindungen

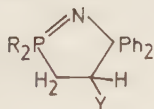
Azaphosphole



R	Me	Ph	Me ₂ N	(MeNCH ₂) ₂	Ph
R'	CO ₂ Me	CO ₂ Me	CO ₂ Me	CO ₂ Me	H
	Ia	Ib	Ic	Id	Ie

Die Azaphosphole Ia-e wurden durch 1.3-dipolare Cycloaddition von Methylenaminophosphinen mit Acetylendicarbonsäuredimethylester bzw. Propiolsäuremethylester nach Arbeitsvorschriften von W. Zeiß (Lit.90) dargestellt und aus CH₃CN umkristallisiert (Ia,b,c) oder CHCl₃/Pentan umgelöst. (Ic,d)

Azaphospholine



R	Me	Me	Ph	(MeNCH ₂) ₂
Y	CO ₂ Me	CN	CO ₂ Me	CO ₂ Me
	IIa	IIb	IIc	IId

Die Azaphospholine IIa-d erhielt man analog aus Methylenaminophosphinen und Acrylnitril bzw. Acrylsäuremethylester Lit.90

[2+2]-Cycloadditionskomponenten

Im Handel erhältliche Verbindungen wurden entweder ohne weitere Reinigung eingesetzt oder nach bekannten Verfahren gereinigt.

Benzoylisothiocyanat Ph-CO-N=C=S:

In Anlehnung an Lit. 331: 9.8 g sorgfältig getrocknetes KSCN wird in 50 ml trockenem CH₃CN mit 14.0 g Benzoylchlorid (je 0.1 mol) versetzt, über Nacht gerührt, der ausgefallene Niederschlag von KCl abgefrittet und das Lösungsmittel bei Normaldruck (Badetemperatur 110°C) abdestilliert. Benzoylisothiocyanat wird bei 119°C/10 Torr als farblose Flüssigkeit von stechendem Geruch erhalten. Beim Stehenlassen allmähliche Gelbfärbung. Ausbeute: 12.4 g (75%)

Diphenyl- und Dimethyl-thiophosphionyl-isothiocyanat $R_2P(S)-N=C=S$
Darstellung in Anlehnung an Lit.276 aus Dimethyl- bzw. Diphenyl-
thiophosphinylchlorid und KSCN (anstelle von NH_4SCN) in CH_3CN .

$R = Me$ $71^\circ C/10^{-3}$ Torr $R = Ph$ $174-176^\circ C/10^{-2}$ Torr
 $\delta^{31}P: -61.8$ $\delta^{31}P: -56.6$

Diphenylcarbodiimid ($Ph-N=C=N-Ph$): Darstellung nach Lit.332 aus
 N,N' -Diphenylthioharnstoff und HgO in Gegenwart von $CaCl_2$.

Bis(trimethylsilyl)amino-trimethylsilyl-imino-phosphan A und
Bis(trimethylsilyl)amino-bis(trimethylsilyl)imino-phosphoran C:
Die Darstellung erfolgte nach Lit.199

Hexafluoraceton $(CF_3)_2C=O$: Dargestellt durch Entwässern von
käuflichem Hexafluoraceton-Sesquihydrat mit P_2O_5 bei $80^\circ C$ Ölbad-
temperatur in Anlehnung an Lit.333 (Praktikumsbericht W.Biffar).

Diphenylketen $Ph_2C=C=O$ wurde freundlicherweise von meinem Kol-
legen, Herrn Dr.H.Weinmaier, zur Verfügung gestellt.

[3+2]-Cycloadditionskomponenten

Benzophenylhydrazid-chlorid $Ph-C(Cl)=N-NH-Ph$: Die Darstellung er-
folgte nach einem modifizierten Verfahren (CH_2Cl_2 anstelle von
Ether als Lösungsmittel) in Anlehnung an Lit.335,336. 20 g
(0.095 mol) feingepulvertes Benzoylphenylhydrazin und 24 g PCl_5
(0.11 mol) wurden in ca. 40 ml CH_2Cl_2 1 Stunde zum Rückfluß er-
hitzt, und über Nacht bei Raumtemp. gerührt. (dunkelgrüne Lsg.).
Eine Lösung von 40 g Phenol in 55 ml trockenem Ether wurde zu-
getropft, anschließend 40 ml Methanol langsam (Wärmetönung) zu-
gesetzt. Nach Abziehen des Ethers kristallisierte das Produkt im
Kühlschrank aus (manchmal tiefblaue Färbung der Reaktionslösung)
und wurde aus wenig heißem Aceton unter Zugabe von Wasser bis zur
Trübung unkristallisiert. Schmp. $129-130^\circ C$.

N-Benzoyl-N'-phenyl-hydrazin $PhCONH-NH-Ph$: Lit.334

C-Phenyl-N-methyl-nitron: Darstellung nach Lit.337, unkristalli-
siert aus CH_2Cl_2/n -Pentan.

O-Benzoyl-N-phenyl-nitron: Die Darstellung erfolgte nach Lit. 338 durch Umsetzung von Phenacylpyridiniumbromid (Lit.339) mit Nitrosobenzol und NaOH.

O-Phenyl-N-phenyl-nitron: Darstellung nach Lit.340 aus PhNH-OH (Lit.341) und Benzaldehyd.

3.4-Dihydroisochinolin-N-oxid wurde freundlicherweise von Herrn Prof.Dr.R.Huisgen zur Verfügung gestellt und aus Ether umkristallisiert.

Benzhydroximsäurechlorid Ph-C(Cl)=N-OH: Die Darstellung erfolgte nach Lit.342; die eingeengte Reaktionslösung wurde jedoch mit n-Pentan versetzt, wobei das Produkt in farblosen Nadeln kristallisierte. (im Kühlschrank bei -20°C monatelang haltbar.)

2.4.6-Trimethyl-benzonitriloxid wurde freundlicherweise von Herrn Dr.M.Christl zur Verfügung gestellt.

Chlorphosphine

Me₂PCl und Ph₂PCl standen aus Industriespenden zur Verfügung und wurden durch Destillation gereinigt.

(Me₂N)₂PCl wurde durch Konproportionierung von PCl₃ und P(NMe₂)₃ erhalten (Lit.343a), wobei P(NMe₂)₃ durch Dimethylaminolyse von PCl₃ gewonnen wurde. (Lit.343b)

2-Chlor-2,2'-spirobi-benzodioxaphosphol XVIII wurde aus PCl₅ und Brenzkatechin (Lit.306) dargestellt. (Schmp. $166-168^{\circ}\text{C}$ aus Benzol / Ether)

N-Benzoyl-N'-dimethylthiophosphinoyl-hydrazin 108 Me₂P(S)-NH-NH-CO-Ph wurde aus Benzhydrazid und Dimethylthiophosphinylchlorid dargestellt. (Lit.88)

(86% d.Th.) - farblose, in Chloroform schlecht lösliche Kristalle, die sich $>140^{\circ}\text{C}$ zersetzen. - IR (Nujol-Hostaflon): 3460 (NH), 1735 (CO_2), 1708 cm^{-1} (CO^1); $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): +20.1; $^{19}\text{F-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$): $\delta = +75.5$.

4 $\text{C}_{33}\text{H}_{29}\text{F}_3\text{NO}_5\text{P}$ Ber. C 65.23 H 4.81 N 2.30
(607.5) Gef. C 64.78 H 4.74 N 2.48

Versuche 5-7 $^{31}\text{P-NMR}$ -spektroskopische Untersuchung der Reaktion von Dimethylazaphosphol Ia mit Methanol, Ethanol und Alkylalkohol.

Jeweils 150 mg (0.39 mmol) Azaphosphol Ia wurde in NMR-Rohr in 0.3 ml Chloroform bzw. DMSO gelöst, der Alkohol im Überschuß zugegeben und die vollständig entfärbten Lösungen bei 48°C vermessen.

$\text{R}' = \text{Me}$ Versuch 5 $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 61.6$ (5)

$\text{R}' = \text{Et}$ Versuch 6 $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 62.2$ (6)

$\text{R}' = \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ Versuch 7 $^{31}\text{P-NMR}$ (DMSO): $\delta = 65.0$ (7);
Bei kräftigem Erwärmen der Lösung beobachtet man außerdem das Signal des Azaphosphols Ia: $\delta = -54.4$.

Versuche 8 - 9 $^{31}\text{P-NMR}$ -spektroskopische Untersuchung der Reaktion des Bis-(dimethylamino)azaphosphols Ic mit Methanol und Ethanol.

Jeweils 160 mg (0.36 mmol) Ic wurde im NMR-Rohr gelöst (0.3 ml CDCl_3) und Methanol bzw. Ethanol im Überschuß zugesetzt. Das Signal des Azaphosphols bleibt auch bei längerer Reaktionszeit (2 Tage) und kräftigem Erwärmen unverändert ($\delta = -57.2$).

Versuch 10 Umsetzung des 1-Methyl-2,2-diphenyl-phosphoniumjodids 8 mit p-Kresol.

2.65 g 8 (4.08 mmol) wurde in 50 ml Methylenchlorid gelöst und 1.08 g p-Kresol (10 mmol) sowie 1.5 g NEt_3 (1.48 mmol) zugesetzt. Nach 20 Stunden wurde das Lösungsmittel abgezogen, der ölige Rückstand mit wenig CHCl_3 verdünnt und spektroskopiert. Man findet nur das $^{31}\text{P-NMR}$ -Signal des Phosphoniumjodids 8 ($\delta = -56.2$).

Versuch 11 Umsetzung von 2,2-Dimethylazaphosphol Ia mit p-Methylphenol und ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchung der Gleichgewichtslage.

2.72 g (7.1 mmol) Dimethylazaphosphol Ia wurde in 50 ml Methylenchlorid gelöst und 0.77 g (7.1 mmol) p-Methylphenol zugegeben. Nach 3 Stunden bei Raumtemperatur wurde mit n-Pentan versetzt. Zuerst setzte sich ein blaßgelbes Öl ab, das von der Lösung durch Dekantieren abgetrennt und mit Methylenchlorid verdünnt wurde. Sowohl aus der Mutterlauge als auch aus der öligen Fraktion bildeten sich bei weiterer n-Pentanzugabe hellgelbe Kristalle, die noch einmal aus CHCl_3 /Pentan umgelöst wurden. 2.30 g **9** (66% d.Th.) farblose Kristalle vom Schmp. 161-163°C. IR (Nujol-Hostaflon): 3365 (NH), 1725 (CO^2), 1715 cm^{-1} (CO^1); ^{31}P -NMR (2.5 m CDCl_3 -Lösung): $\delta = +60.1$; ^1H -NMR (Einwaage 185 mg **9** in 0.3 ml CDCl_3 , 1.6 m bei 36°C): $\delta = 1.96$ (d, 6H, $J_{\text{PCH}} = 13.5$ Hz, $\text{P}(\text{CH}_3)_2$), $\delta = 2.12$ (s, 3H, OC_6H_4 -p- CH_3), $\delta = 3.43$ (s, 3H, OCH_3^1), $\delta = 3.75$ (s, 3H, OCH_3^2).

9 $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{NO}_5\text{P}$ Ber. C 68.41 H 6.15 N 2.84
(491.5) Gef. C 67.55 H 6.22 N 2.91

Verschiebung des ^{31}P -NMR-Signals von Ia bei steigender Konzentration an 4-Methylphenol bei 48°C: Einwaage Ia: 227.4 mg (0.59 mmol) in 0.2 ml CDCl_3 , 3.0 m:

Zugabe	mg	0	6.5	15.5	39.5	67.5	80.5	100.5
4-Methyl-	mmol	0	0.06	0.14	0.37	0.62	0.75	0.93
phenol	Moläqu.	0	0.10	0.23	0.62	1.05	1.27	1.57
$\delta^{31}\text{P}$		-54.3	-37.9	-19.6	+29.9	+60.6	+61.1	+58.3

Versuch 12 Umsetzung von 2,2-Dimethylazaphosphol Ia mit 2.4.6-Trimethylphenol und ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchung der Gleichgewichtslage.

2.30 g (6.0 mmol) Azaphosphol Ia wurde in 40 ml Methylenchlorid gelöst und 0.85 g (5.25 mmol) 2.4.6-Trimethylphenol zugegeben. Die Lösung blieb hellgelb und wurde noch 1 Stunde mit n-Pentan versetzt. Es kristallisierten unter fast vollständiger Entfärbung der Lösung 1.67 g (53% d.Th.) farblose, nadel-förmige Kristalle. Schmp. >120°C (Zers.) IR (Nujol-Hostaflon):

3420 (NH), 1725 (CO²), 1710 cm⁻¹ (CO¹), ³¹P-NMR (etwa 2.6 m CDCl₃-Lösung bei 48°C): δ = 15.3; ¹H-NMR (1.54 CDCl₃-Lösung bei 36°C): δ = 1.97 (d, 6H, J_{PCH} = 13.5 Hz, P(CH₃)₂), δ = 1.96 (s, 6H, o-(CH₃)₂-C₆H₂-CH₃), δ = 2.14 (s, 3H, o-(CH₃)₂-C₆H₂-pCH₃), δ = 6.68 (s, 2H, 3.5-Aryl-H), δ = 3.50 (s, 3H, OCH₃¹), δ = 3.78 (s, 3H, OCH₃²), δ = 4.87 (s, NH bzw. OH);

10 C₃₀H₃₄NO₅P Ber. C 69.34 H 5.59 N 2.69

Gef. C 68.92 H 5.56 N 2.74

Verschiebung des ³¹P-NMR-Signals von Ia bei steigender Konzentration an 2.4.6-Trimethylphenol bei 48°C. Einwaage Ia: 214 mg (0.56 mmol) in 0.2 ml CDCl₃ (2.8 molare Lösung).

Zugabe	mg	0	12	23	28	38	53	63
2.4.6-trimethylphenol	mmol	0	0.09	0.17	0.21	0.28	0.39	0.46
	Moläquivalente	0	0.16	0.30	0.37	0.50	0.69	0.82
δ ³¹ P		-54.4	-32.6	-17.4	-7.0	+8.9	+18.6	+24.7
Zugabe	mg	73	77	89	103	129		
2.4.6-trimethylphenol	mmol	0.53	0.57	0.65	0.76	0.95		
	Moläquivalente	0.94	1.01	1.16	1.35	2.30		
δ ³¹ P		+28.5	+29.8	+30.4	+34.5	+33.3		

Versuch 13 Umsetzung des 2.2-Dimethylazaphosphols Ia mit Pentafluorphenol

1.92 g (5.0 mmol) Azaphosphol Ia, gelöst in 30 ml Methylenchlorid, wurde mit 0.96 g (5.1 mmol) Pentafluorphenol versetzt. Die Lösung blieb gelb. Nach 3 Stunden wurde durch Zugabe von n-Pentan eine grüngelbe Substanz gefällt, die noch einmal aus CHCl₃/n-Pentan umgelöst wurde: 1.98 g (69.7 % d.Th.) blaß grüngelbe Kristalle 11. Schmp. > 110°C (Zers.); IR (Nujol-Hostaflon) breite Bande zwischen 2300-2700 cm⁻¹ (NH⁺.....), 1748 (CO²), 1748 (CO²), 1705 cm⁻¹ (CO¹); ³¹P-NMR (1.1 CDCl₃-Lösung, 162 mg 11 (0.28 mmol) in 0.25 ml CDCl₃): δ = -29.0, Zugabe von 135 mg (0.71 mmol) Pentafluorphenol: δ = -68.3 (Lösung völlig entfärbt).

11 $C_{27}H_{23}F_5NO_5P$ Ber. C 57.14 H 4.08 N 2.46
(567.4) Gef. C 56.88 H 4.30 N 2.41

Versuch 14 Umsetzung des 2.2-Diphenylazaphosphols Ib mit 4-Methylphenol.

2.53 g (5.0 mmol) Azaphosphol Ib, gelöst in 30 ml Methylenchlorid, wurde mit 0.56 g (5.1 mmol) versetzt, das Lösungsmittel nach 2 Stunden vollständig abgezogen und der hellgelbe Rückstand aus Acetonitril umkristallisiert: 2.44 g (79.4 % d.Th.) farblose Kristalle 12, die $>112^{\circ}C$ unter Zers. schmelzen. IR (Nujol-Hostaflon): 3410 (NH), 1720 (CO); ^1H -NMR (0.40 m $CDCl_3$ -Lösung; 87.5 mg/0.35 ml $CDCl_3$ bei $-40^{\circ}C$): δ = 2.08 (s, 3H, OC_6H_4 -p- $\underline{CH_3}$), δ = 3.29 (s, 3H, $O\underline{CH_3}$), δ = 3.48 (s, 3H, $O\underline{CH_3}$).

12 $C_{38}H_{34}NO_5P$ Ber. C 74.13 H 5.56 N 2.27
(615.6) Gef. C 73.51 H 5.54 N 2.24

^{31}P -NMR-Signal von 12 bei steigender Konzentration an 4-Methylphenol bei $48^{\circ}C$. Einwaage: 365 mg 12 (0.59 mmol) in 0.7 ml $CDCl_3$ (0.8 m):

Zugabe	mg	64.2	2.4	18.4	22.4	32.0	42.4	64.2
4-Methylphenol	mmol	0.59	0.61	0.76	0.79	0.88	0.98	1.1
	Moläquivalente	1.00	1.03	1.28	1.41	1.49	1.66	2.0
$\delta^{31}P$		+13.2	+15.2	+18.8	+20.3	+20.1	+18.4	+15.5
Zugabe	mg	90.8	122.1	162.6	214.8	377.4	526.8	
4-Methylphenol	mmol	1.43	1.72	2.09	2.58	4.08	5.47	
	Moläquivalente	2.42	2.91	3.54	4.37	6.91	9.72	
$\delta^{31}P$		+14.8	+11.4	+7.2	+2.4	-10.1	-17.2	

Versuch 15 Umsetzung des Bis(dimethylamino)azaphosphols Ic Mit 4-Methylphenol im Molverhältnis 1:3

2.0 g (4.54 mmol) Azaphosphol Ic, gelöst in 5 ml Chloroform und 1.45 g (13.4 mmol) 4-Methylphenol wurde 1 Stunde zum Sieden erhitzt, bis keine Abspaltung von Dimethylamin mehr festzustellen war. Zugabe von n-Pentan zur schwach gelblichen Lösung lie-

ferte zuerst einen öligen Niederschlag, von dem dekantiert wurde. Aus der Mutterlauge erhielt man bei weiterer Pentanzugabe 1.75 g (57% d.Th.) farblose Kristallkugeln, die sich zwischen 85-95°C zersetzen. IR (Nujol-Hostaflon): 3424 (NH), 1735 (CO²), 1723 cm⁻¹ (CO¹); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.14 (s, 9H, OC₆H₄-p-CH₃), δ = 3.45 (s, 3H, OCH₃¹), δ = 3.65 (s, 3H, OCH₃²), δ = 4.13 (d, 1H, N-H, J_{PNH} = 12.0 Hz); ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = +62.0.

15b C₄₀H₃₈NO₇P Ber. C 71.09 H 5.66 N 2.07
(675.7) Gef. C 70.75 H 5.42 N 2.11

Versuch 16 ³¹P-NMR-Versuch zur Reaktion des Azaphosphols Ic mit überschüssigem 4-Methylphenol

175 mg (0.39 mmol) Azaphosphol Ic wurde in 0.25 ml CDCl₃ im NMR-Rohr gelöst. (1.58 m). ³¹P-NMR: δ = -57.0 (48°C). Bei Zugabe von 87.4 mg 4-Methylphenol (0.81 mmol) findet man zwei ³¹P-Signale bei δ = -53.0 und +62.3, bei Zugabe von weiteren 100.4 mg 4-Methylphenol (Gesamtzugabe 187.8 mg, 1.74 mmol) ein Tieffeldsignal bei δ = -50.2, während das Hochfeldsignal unverändert bei δ = +62.0 erscheint. Kurzes Erhitzen der Reaktionslösung im geschlossenen NMR-Rohr zum Sieden führt zum Verschwinden des Tieffeldsignals.

Versuch 17 ³¹P-NMR-Versuch zur Reaktion des 2.2-Diphenylazaphosphols Ib mit 2.4.6-Trimethylphenol

144 mg Azaphosphol Ib (0.28 mmol) wurde in 0.25 ml CDCl₃ im NMR-Rohr gelöst (1.1 m Lösung), 47.6 mg (0.35 mmol) 2.4.6-Trimethylphenol zugegeben und bei 48°C vermessen. ³¹P-NMR: δ = -43.5.

Versuch 18 ³¹P-NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktion des 2.2-Diphenylazaphosphols Ib mit 4-Nitrophenol.

1.52 g (2.99 mmol) Ib und 0.42 g (3.02 mmol) 4-Nitrophenol wurden in 30 ml Methylenchlorid gelöst, nach 2 Stunden weitgehend eingeeengt und das zurückbleibende, gelbe Öl vermessen. ³¹P-NMR: δ = -39.3; Fällungsversuche mit n-Pentan lieferten ausschließlich rötliche oder gelbe Öle.

Versuch 19 Protonierung des 2,2-Dimethylazaphosphols Ia mit Trifluoressigsäure

164 mg (0.42 mmol) Ia wurde im NMR-Rohr in 0.25 ml CDCl_3 gelöst (1.7 m Lösung) und Trifluoressigsäure bis zur völligen Entfärbung der Lösung zugesetzt. $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = -66.0$ (48°C)

Versuch 20 2,2-Dimethyl-2-Fluor-[1.2 λ^5]azaphosphol

2.24 g (5.85 mmol) Dimethylazaphosphol Ia, gelöst in 5 ml CHCl_3 , wird mit 0.72 g Benzoylfluorid (frisch destilliert, 5.85 mmol) versetzt. Die gelbe Lösung entfärbt sich dabei unter Erwärmung. Nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibt ein farbloses Öl, das auf Zusatz von wenig (1-2 ml) CH_3CN durchkristallisiert. Die farblosen Kristalle wurden aus $\text{CHCl}_3/\text{n-Pentan}$ umgelöst: 2.10 g 15 (71 % d.Th.) vom Schmp. $147-149^\circ\text{C}$ (abgeschmolzenes Röhrchen); IR (Nujol-Hostaflon): 1730 (CO), 1744 (CO), 1642 (Amid I), 1588 cm^{-1} (Amid II); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.50$ (dd, 6H, $J_{\text{POCH}} = 17.0$ Hz, $J_{\text{HCPF}} = 13.5$ Hz), $\delta = 3.35$ (s, 3H, OCH_3), $\delta = 3.75$ (s, 3H, OCH_3); $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = +34.0$ ($J_{\text{PF}} = 520$ Hz); $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = +7.1$ ($J_{\text{PF}} = 517$ Hz).

15 $\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{FNO}_5\text{P}$ Ber. C 66.26 H 5.36 N 2.76
(507.5) Gef. C 66.12 H 5.49 N 3.04

Versuch 21 2,2-Diphenyl-2-Fluor-[1.2 λ^5]azaphosphol

2.50 g (4.90 mmol) Diphenylazaphosphol Ib, gelöst in 5 ml CHCl_3 , wird mit 0.65 g (5.20 mmol) Benzoylfluorid (frisch destilliert) versetzt, das Lösungsmittel nach Entfärbung der Lösung abgezogen und der Rückstand aus CH_3CN umkristallisiert. Man erhält 2.55 g (82.5 % d.Th.) farblose Kristalle vom Schmp. $165-170^\circ\text{C}$ (Zers.); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.12$ (s, 3H, OCH_3), $\delta = 3.48$ (s, 3H, OCH_3); $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = +58.0$ ($J_{\text{PF}} = 725$ Hz); $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -21.9$ ($J_{\text{PF}} = 731$ Hz).

16 $\text{C}_{38}\text{H}_{31}\text{FNO}_5\text{P}$ Ber. C 72.26 H 4.95 N 2.22
(631.6) Gef. C 72.29 H 4.99 N 2.25

Versuch 22 2,2-Dimethylamino-2-fluor-[1.2 λ^5]azaphosphol (17)

2.0 g (5.90 mmol) Bis-dimethylaminoazaphosphol Ic, gelöst in 5 ml CHCl_3 , wurde mit 0.73 g (5.90 mmol) frisch destilliertem Benzoylfluorid versetzt. Nach Abklingen der schwach exothermen Reaktion wurde die Lösung eingeeengt, wobei eine farblose Verbindung (17) ausfällt, die sich rasch zersetzt. $^{31}\text{P-NMR}$ (CHCl_3 , Reaktionslösung): $\delta = +56.2$ ($J_{\text{PF}} = 707$ Hz); $^{19}\text{F-NMR}$ (CHCl_3 , Reaktionslösung): $\delta = +12.2$ ($J_{\text{PF}} = 696$ Hz).

Versuch 23 $^{31}\text{P-NMR}$ -Versuch zur Reaktion von 2.2-Diphenylazaphosphol Ib mit Pentafluorphenol. (20)

134 mg Ib (0.26 mmol) wurden im NMR-Rohr in 0.25 ml CDCl_3 gelöst und 55 mg (0.30 mmol) Pentafluorphenol zugegeben. $^{31}\text{P-NMR}$ (48°C): $\delta = -24.3$.

Versuch 24 Umsetzung von Diphenylazaphosphol Ib mit Chloral (18)

2.54 g (5.0 mmol) Ib wurde in 25 ml Benzol gelöst und mit 0.75 g (5.0 mmol) Chloral über Nacht gerührt. Unter Entfärbung der Lösung fiel eine farblose Substanz aus, die aus CH_3CN umkristallisiert wurde. 2.42 g (74 % d.Th.) farblose Kristalle vom Schmp. $206-208^\circ\text{C}$ (Zers.).

Versuch 25 Umsetzung von 2.2-Diphenylazaphosphol Ib mit p-Nitrobenzaldehyd. (19)

2.54 g (5.0 mmol) Ib, gelöst in 10 ml Chloroform, wurde mit 0.77 g (5.1 mmol) p-Nitrobenzaldehyd versetzt. Die gelbe Phosphazenzlösung entfärbte sich fast völlig. Bei Zugabe von n-Pentan bildeten sich zuerst ölige Niederschläge, von denen wiederholt dekantiert wurde. Aus den vereinigten Mutterlaugen bildeten sich schließlich 2.30 g (70 % d.Th.) kleine, farblose Kristalle vom Schmp. $171-173^\circ\text{C}$ (Zers.), die in CHCl_3 gut, in DMSO und Benzol in der Hitze löslich sind.

Versuch 26 Umsetzung von 2.2-Dimethylazaphosphol Ia mit Chloral (21)

1.50 g (3.92 mmol) Ia, gelöst in 5 ml Chloroform, wurde mit 0.62 g (4.22 mmol) Chloral versetzt. In exothermer Reaktion entfärbte

sich die Lösung augenblicklich. Mit n-Pentan erhielt man wie vorstehend zuerst eine ölige Fraktion, aus der dekantierten Mutterlauge nach 3 Wochen bei -20°C farblose Kristalle vom Schmp. $105-112^{\circ}\text{C}$ (Zers.) Ausbeute: 1.25 g (60.3 % d.Th.).

Versuch 27 Umsetzung von 2.2-Dimethylazaphosphol Ia mit p-Nitrobenzaldehyd. (22)

1.69 g (4.42 mmol) Ia, gelöst in etwa 5 ml Chloroform, und 0.67 g (4.43 mmol) p-Nitrobenzaldehyd. Wie in Versuch 26 entfärbte sich die Lösung sofort und man erhielt durch Fällungskristallisation mit n-Pentan 1.45 g (61.4 % d.Th.) farblose Kristalle vom Schmp. $173-175^{\circ}\text{C}$ (Zers.).

Analytische Daten der Aldimin-phosphinoxide 18, 19, 21 und 22. (Versuche 24-27)

<u>18</u>	$\text{C}_{33}\text{H}_{27}\text{Cl}_3\text{NO}_5\text{P}$	Ber. C 60.51 H 4.15 N 2.13
	(654.9)	Gef. C 61.05 H 4.06 N 2.11

<u>19</u>	$\text{C}_{38}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_7\text{P}$	Ber. C 69.29 H 4.74 N 4.25
	(658.6)	Gef. C 69.25 H 5.30 N 4.20

<u>21</u>	$\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{Cl}_3\text{NO}_5\text{P}$	Ber. C 52.04 H 4.36 N 2.63
	(530.7)	Gef. C 52.34 H 4.52 N 2.57

<u>22</u>	$\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}_7\text{P}$	Ber. C 62.91 H 5.09 N 5.24
	(534.5)	Gef. C 62.93 H 5.49 N 5.31

Versuch 28 Umsetzung von Hexafluoraceton mit 2.2-Dimethylazaphosphol Ia. (23, anal. Daten Tab. 40)

2.50 g (6.53 mmol) Ia wurde in 3 ml Chloroform gelöst und bei -70°C überschüssiges Hexafluoraceton aufkondensiert. Beim Auftauen auf Raumtemperatur (aufgesetzter Trockeneis/Aceton-Rückflußkühler) entfärbte sich die gelbe Azaphosphollösung rasch. Es wurde stark eingeengt und das zurückbleibende, zähe Öl mit 250 ml n-Pentan aufgenommen. Aus der klaren Lösung bildeten sich 1.85 g (51.6 % d.Th.) farblose Kristalle von 23. IR (Nujol-Hostaflon): Im Carbonylbereich findet man 4 intensive Banden, die auf verschiedene Kristallmodifikationen zurückzuführen sind: 1710, 1722, 1734 und 1742 cm^{-1} .

Versuch 29 Umsetzung von Hexafluoraceton mit 2.2-Diphenylazaphosphol Ib (27, anal. Daten Tab. 40)

2.54 g (5.0 mmol) Ib wurde in 25 ml Chloroform gelöst und unter Argon im Bombenrohr überschüssiges Hexafluoraceton aufkondensiert. (Kühlung mit flüssigen N_2) Das abgeschmolzene Bombenrohr wurde nach 16 Stunden bei Raumtemperatur im Vakuum geöffnet, die Lösung auf ca. 5 ml eingeeengt und mit Pentan mehrfach bis zur beginnenden Trübung versetzt. 2.18 g (64.8 % d.Th.) farblose Kristalle 27, die sich ab 115°C allmählich, bei 125°C, heftig unter Gasentwicklung zersetzen. IR (Nujol-Hostaflon): 1742 (CO_2) und 1727 cm^{-1} (CO); MS (70 eV, 80°C): m/e = 614 (0.34 % , $M^+ - CO_2Me$), 507 (64.8 % , $M^+ - (CF_3)_2CO$), 201 (35.6 % , Ph_2PO^+), 183 (23.8 % , $(C_6H_4)_2P^+$), 97 (71 % , CF_3CO^+), 69 (100 % , CF_3^+);

Versuch 30 Umsetzung von Hexafluoraceton mit Diphenylazaphosphol Ie (31 anal. Daten Tab. 40)

1.0 g (2.23 mmol) Ie wurden in 25 ml Chloroform gelöst und wie in Versuch 29 im Bombenrohr mit überschüssigem Hexafluoraceton bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Die Aufarbeitung (analog Versuch 29) lieferte 1.16 g (84.6 % d.Th.) große, farblose Kristalle, die sich bei 124-126°C unter Gasentwicklung zersetzten. IR (Nujol-Hostaflon): 1730 cm^{-1} (CO); ^{19}F -NMR ($CFCl_3$): $\delta = +74.5$.

Versuche 31-37 Umsetzungen von Trifluoraceton, Trifluoracetophenon und Aceton mit den Azaphospholen Ia, Ib und Ie. (24-26, 28-30 und 32, anal. Daten Tab. 40)

5-7 mmol des Azaphosphols wurden in wenig Chloroform (ca. 5 ml) gelöst und die Ketone im Überschuß bis zur völligen Entfärbung der gelben Lösungen zugegeben. (Lösungen von Aceton und Ib - Verb. 30 - entfärben sich auch bei großem Überschuß nur im Kühlschrank). Nach Zugabe von n-Pentan bis zur Trübung der konzentrierten Lösungen (bei Verb. 25 Zugabe von 100 ml Pentan, keine Trübung, bei Verbindung 26 Zugabe von 5 ml Aceton zur eingeeengten, öligen Reaktionslösung) kristallisierten die farblosen Cycloaddukte aus, die aus Chloroform/n-Pentan umgelöst werden können.

24 Ansatz: 2.28 g (6.0 mmol) Ia; Ausbeute: 1.38 g
Versuch 31 (46.4 % d.Th.); IR (Nujol-Hostaflon): 1732 (CO²),
1702 cm⁻¹; ¹⁹F-NMR (CDCl₃/CFCl₃): δ = +81.5
Molmasse (osmom. in CHCl₃) 504 (ber. 495.4); MS
(70 eV, 30°C): 495 (1.76%, M⁺), 383 (92.0%, M⁺
CF₃(CH₃)CO), 69 (64.6%, CF₃⁺), 43 (100%, CH₃CO⁺).

25 Ansatz: 2.0 g (5.72 mmol) Ia; Ausbeute: 2.2 g
Versuch 32 (69 % d.Th.); IR (Nujol-Hostaflon): 1738 (CO²),
1725 cm⁻¹(CO¹); ¹⁹F-NMR (CHCl₃/CFCl₃): δ = +77.4

26 Ansatz: 2.30 g (6.0 mmol) Ia; Ausbeute: 1.85 g
Versuch 33 (70 % d.Th.); IR (Nuj.-Host.): 1733 (CO²),
1707 cm⁻¹ (CO¹);

28 Ansatz: 2.54 g (5.0 mmol) Ib; Ausbeute: 1.97 g
Versuch 34 (64 % d.Th.); IR (KBr): 1735 (CO²), 1726 cm⁻¹
(CO¹); ¹⁹F-NMR (CDCl₃/CFCl₃): δ = +74.9

29 Ansatz: 3.60 g (7.1 mmol) Ib; Ausbeute: 3.23 g
Versuch 35 (66.8 % d.Th.); IR (Nuj.-Host.): 1744 (CO²),
1730 cm⁻¹ (CO¹); ¹⁹F-NMR (CDCl₃/CFCl₃): δ = +75.1
(29), δ = +71.5 (PhCOCF₃)

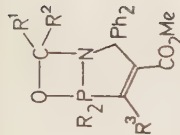
30 Ansatz: 2.54 g (5.0 mmol) Ib; Ausbeute: 2.03 g
Versuch 36 (71.9 % d.Th.); IR (Nuj.-Host.): 1728 (CO²),
1717 cm⁻¹ (Schulter, CO¹).

32 Ansatz: 3.0 g (6.7 mmol) Ie; Ausbeute: 2.76 g
Versuch 37 (73.4 % d.Th.); ¹⁹F-NMR (CDCl₃/CFCl₃): δ = +79.9

Versuche 38-42 ¹H-NMR-spektroskopische Ermittlung der Disso-
ziation von 25, 26, 28, 29 und 30.

Dazu wurden 0.6-0.7 molare Lösungen der Addukte bei verschiede-
nen Temperaturen vermessen und die Gleichgewichtslage durch Mes-
sung der Fläche geeigneter Schlüsselsignale bestimmt. Die Flächen
wurden sowohl durch Maschinenintegration, als auch durch Wägung
gedehnter Signale und Berechnung nach der 'Faustformel' - Halb-
wertsbreite X Höhe - ermittelt. Um die Einstellung der Gleichge-
wichtslage sicherzustellen, wurden die Messungen in Abständen
von 10-15 Minuten bis zu 24 Stunden (z.B. 30 bei -20°C) wieder-
holt.

Tabelle 40

Analytische Daten der $[1.3.2\lambda^5]\text{oxaza-}$
 $\text{phospheto}[3.2:a][1.2\lambda^5]\text{azaphosphole}$ 

23-22

Versuche 28-37

Verbindung	R	R ¹	R ²	R ³	Ausbeute(%)	Schmp. (°C)	Summenformel	Molmasse	Ber. Gef.	C	H	N
<u>23</u>	Me	CF ₃	CF ₃	CO ₂ Me	52	116(Zers.)	C ₂₄ H ₂₂ F ₆ NO ₆ P	549.4	52.46 52.05	4.03 4.37	2.54 2.68	
<u>24</u>	Me	CF ₃	Me	CO ₂ Me	47	> 87(Zers.)	C ₂₄ H ₂₅ F ₃ NO ₅ P	495.4 gef. 495MS	58.18 58.38	5.08 4.95	2.82 2.81	
<u>25</u>	Me	CF ₃	Ph	CO ₂ Me	69	> 87(Zers.)	C ₂₉ H ₂₇ F ₃ NO ₅ P	557.5	62.47 62.64	4.88 4.72	2.51 2.47	
<u>26</u>	Me	Me	Me	CO ₂ Me	70	> 80(Zers.)	C ₂₄ H ₂₈ NO ₅ P	441.4	65.29 64.96	6.39 6.62	3.17 3.23	
<u>27</u>	Ph	CF ₃	CF ₃	CO ₂ Me	65	> 115(Zers.)	C ₃₄ H ₂₆ F ₆ NO ₅ P	673.5 gef. 684 osm.)	60.63 60.54	3.88 4.50	2.07 2.26	
<u>28</u>	Ph	CF ₃	Me	CO ₂ Me	64	144(Zers.)	C ₃₄ H ₂₉ F ₃ NO ₆ P	619.5	65.91 66.47	4.71 4.00	2.26 2.35	
<u>29</u>	Ph	CF ₃	Ph	CO ₂ Me	67	> 100(Zers.)	C ₃₉ H ₃₁ F ₃ NO ₅ P	681.6	68.71 68.93	4.58 4.81	2.05 2.52	
<u>30</u>	Ph	Me	Me	CO ₂ Me	72	> 100(Zers.)	C ₃₄ H ₃₂ NO ₅ P	565.6	72.20 71.29	5.70 5.68	2.47 2.63	
<u>31</u>	Ph	CF ₃	CF ₃	H	85	124-126	C ₃₂ H ₂₄ F ₆ NO ₃ P	615.5	62.44 63.20	3.93 4.32	2.37 2.48	
<u>32</u>	Ph	CF ₃	Me	H	73	> 118(Zers.)	C ₃₂ H ₂₇ F ₃ NO ₃ P	561.5	68.44 68.20	4.84 4.85	2.49 2.43	

Versuch 38 Gleichgewichtslage von 25

169 mg 25 wurde in 0.5 ml CDCl_3 gelöst (0.60 m Lösung) und die Intensität der P-Methylsignale von Azaphosphol Ia ($\delta = 1.75$) und 25 ($\delta = 2.06$ und 2.13) ermittelt:

Temperatur ($^{\circ}\text{C}$)	20	40	50	60
Dissoziation (%)	≥ 0	10	14	18

Die 0.60 molare Lösung von 25 wurde um jeweils 0.5 ml CDCl_3 verdünnt und die Gleichgewichtslage erneut bei 38 $^{\circ}\text{C}$ bestimmt.

Konzentration ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$)	0.6	0.3	0.2
Dissoziation (%)	9	14	17

Versuch 39 Gleichgewichtslage von 26 in CDCl_3 und o-Dichlorbenzol

a) 160.1 mg wurde in 0.5 ml CDCl_3 gelöst (0.724 m) und sowohl die Methoxysignale als auch die Methylsignale von 26, Azaphosphol Ia und dissoziiertem Aceton ($\delta = 2.10$) zur Ermittlung der Gleichgewichte herangezogen.

Temperatur ($^{\circ}\text{C}$)	0	10	20	36	50	55	60
Dissoziation (%)	33.7	39.5	52.8	62.5	73.5	77.5	80.5
<u>26</u> (%)	66.3	60.5	47.2	37.5	26.5	22.5	19.5
K^+	8.10	5.35	3.27	1.28	0.67	0.52	0.41
$\ln K$	2.09	1.67	1.18	0.24	-0.40	-0.65	-0.89
$1/T \cdot 10^3$ (K^{-1})	3.66	3.53	3.41	3.23	3.09	3.04	3.00

$$^+ \text{ berechnet nach: } K = \frac{[\text{26}]}{[\text{Ia}] \cdot [\text{Aceton}]}$$

$\ln K$ wurde entsprechend der Van't Hoff'schen Beziehung $\ln K = -\frac{\Delta H^{\circ}}{R \cdot T} + C$ graphisch gegen die reziproke, absolute Temperatur aufgetragen und aus der Steigung der erhaltenen Geraden die Reaktionsenthalpie berechnet:

$$\Delta H^{\circ}_{\text{CDCl}_3} = -10.0 \text{ kcal/mol}$$

b) 157.9 mg 26 wurden im NMR-Rohr in 0.5 ml abs. o-Dichlorbenzol gelöst (0.715 m) und die ^1H -NMR-Spektren wie oben ausgewertet.

Temperatur ($^{\circ}\text{C}$)	36	45	55	65	75
Dissoziation (%)	27.0	34.4	46.5	56.1	67.4
<u>26</u> (%)	73.0	65.6	53.5	43.9	32.6
K	14.0	7.75	3.46	1.95	1.00
ln K	2.63	2.04	1.24	0.66	0
$1/T \cdot 10^3$ (K^{-1})	3.23	3.14	3.04	2.95	2.87

$\Delta H^{\circ}_{\text{o-Dichlorbenzol}} = -14.5 \text{ kcal/mol}$ (wie oben graphisch ermittelt)

Ab 90°C bilden sich in geringem Maß Zersetzungsprodukte; die Lösung verfärbt sich bräunlich.

Versuch 40 Gleichgewichtslage von 28

154.5 mg 28 wurden im NMR-Rohr in 0.5 ml CDCl_3 gelöst (0.49 m) und das Signalverhältnis von dissoziiertem - ($\delta = 2.34$, CH_2COCF_3) zu 'gebundenem Trifluoraceton' in 28 ($\delta = 0.83$) bestimmt.

Temperatur ($^{\circ}\text{C}$)	40	50	60
Dissoziation (%)	10.6	13.5	19.2

Bei Temperaturen $>60^{\circ}\text{C}$ treten zunehmend die Signale des Cycloversionsprodukts 34 (vgl. Versuch 47) auf.

Versuch 41 Gleichgewichtslage von 29

220.2 mg 29 wurden im NMR-Rohr in 0.5 ml CDCl_3 gelöst (0.64 m) und das Signalverhältnis der Methoxygruppen von 29 ($\delta = 3.27$ und $\delta = 3.44$) und Azaphosphol Ib ($\delta = 3.61$, $\delta = 3.69$) bestimmt.

Temperatur ($^{\circ}\text{C}$)	-20^1	0	20	36
Dissoziation (%)	50	59	67	74

¹ nach 3 Tagen bei -20°C vermessen.

Versuch 42 Gleichgewichtslage von 30

222.3 mg 30 wurden im NMR-Rohr in 0.5 ml CDCl_3 gelöst (0.78 m) und das Signalverhältnis von dissoziiertem Aceton ($\delta = 2.13$) zu 'gebundenem Aceton' in 30 ($\delta = 0.99$) bestimmt.

Temperatur ($^{\circ}\text{C}$)	-20 ¹	0 ²
Dissoziation (%)	76	92

1: nach 3 Tagen bei -20°C 2: nach 24 Stunden bei 0°C

Versuch 43 HV-Thermolyse von 26

210.2 mg 26 (0.476 mmol) wurden bei $100^{\circ}\text{C}/10^{-2}$ Torr 1 Std. erhitzt. Die farblose Substanz färbt sich dabei zunehmend gelb. In einer mit flüssigem N_2 gekühlten Vorfalle hatten sich 27.5 mg Aceton gesammelt, (^1H -NMR-spektroskopisch nachgewiesen) der Gewichtsverlust des eingewogenen Addukts 26 betrug 29.7 mg. (0.476 mmol Aceton = 28.6 mg). Der gelbe Rückstand wurde ^1H -NMR-spektroskopisch als Ia identifiziert.

Versuch 44 HV-Thermolyse von 30

Wie bei Versuch 43 wurden 166 mg (0.293 mmol) bei $80^{\circ}\text{C}/10^{-2}$ Torr 1 Stunde erhitzt, das abgespaltene Aceton jedoch nicht aufgefangen, sondern lediglich der gelbe Rückstand ^1H -NMR-spektroskopisch als reines Ib identifiziert. Gewichtsverlust: 16.5 mg (0.293 mmol Aceton = 16.9 mg)

Versuch 45 Konkurrenz 24 : 25

2.20 g 25 (3.95 mmol), das im Versuch 32 dargestellt wurde, lösten sich unter schwacher Gelbfärbung in 10 ml Chloroform und wurden mit 0.45 g (4.0 mmol) Trifluoraceton versetzt. Die Lösung entfärbte sich vollständig. Es wurde auf etwa 5 ml eingeeengt und n-Pentan zugegeben. Die Lösung trübte sich, es kristallisierten 1.19 g 24, aus der Mutterlauge weitere 0.28 g, zusammen 1.47 g 24 (75.4% d.Th.). 24 wurde ^1H -NMR-spektroskopisch durch Vergleich mit einem in Versuch 31 dargestellten Präparat identifiziert.

Versuch 46 Umsetzung des 2.2-Bis(dimethylamino)azaphosphols 1c mit Trifluoraceton.

180 mg 1c (0.40 mmol) wurden im NMR-Rohr in 0.2 ml Chloroform gelöst und überschüssiges Trifluoraceton bis zur völligen Entfärbung der gelben Phosphazenenlösung zugegeben. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei $\delta = -52.3$ ppm.

Versuch 47 Thermische Umlagerung von 28, Darstellung von 34.

2.25 g 28 (3.63 mmol) wurde in einem verschlossenen Schlenkkolben unter Argon 16 Stunden bei 70-75°C in Acetonitril erhitzt. Die Lösung färbte sich rotbraun. Nach Abziehen des Lösungsmittels verblieb ein rötliches Öl, das mit etwa 5 ml Methylenchlorid aufgenommen und mit n-Pentan versetzt wurde. Man erhielt 1.45 g (64% d.Th.) farblose Kristalle, die noch 2 x aus CH_2Cl_2 / Pentan umgelöst wurden. Schmp. 181-184°C (Zers. rote Schmelze); IR (Nuj.-Host.): 1728 (CO^2), 1714 (CO^1), 1695 cm^{-1} ($\text{C}=\text{N}$); ^{31}P -NMR (CDCl_3): $\delta = -22.6$; ^{19}F -NMR ($\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$): +73.6; ^1H -NMR (o-Dichlorbenzol): $\delta = 1.40$ (s, 3H, CH_3), $\delta = 3.09$ (s, 3H, OCH_3^1), $\delta = 3.55$ (s, 3H, OCH_3^2);

34 $\text{C}_{34}\text{H}_{29}\text{F}_3\text{NO}_5\text{P}$ Ber. C 65.91 H 4.71 N 2.26
(619.5) Gef. C 66.23 H 4.97 N 2.44

Der Verlauf der Thermolyse wurde ^1H -NMR-spektroskopisch bei 68°C in 0.5 molarer CDCl_3 -Lösung (77 mg 28 in 0.25 ml CDCl_3) im abgeschmolzenen NMR-Rohr verfolgt. Schlüsselsignale zur Konzentrationsbestimmung: dissoziiertes Trifluoraceton ($\delta = 2.34$), gebundenes Trifluoraceton in 28 ($\delta = 0.83$), Methylsignal von 34 ($\delta = 1.20$) sowie die Methoxysignale von 34 ($\delta = 3.11$) und 28 ($\delta = 3.23, 3.37$)

Versuch 48 Thermische Umlagerung von 32, Darstellung von 35

2.10 g 32 (3.73 mmol) wurden in 15 ml Acetonitril aufgeschlämmt und zum Sieden am Rückfluß erhitzt. 32 geht innerhalb von 15 Minuten in Lösung. Das Lösungsmittel wurde vollständig abgezogen, der ölige Rückstand mit wenig Methylenchlorid gelöst und 80 ml Pentan zugegeben. Es kristallisierten 1.55 g (73.8% d.Th.) farblose Nadeln vom Schmp. 171-175 (Zers. unter Gelbfärbung). IR (Nuj.-Host.): 1732 (CO), 1698 cm^{-1} ($\text{C}=\text{N}$); ^{31}P -NMR (CDCl_3):

$\delta = -15.9$; $^{19}\text{F-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$): $+74.5$; $^1\text{H-NMR}$ (o-Dichlorbenzol): $\delta = 1.36$ (s, 3H, CH_3), $\delta = 3.58$ (s, 3H, OCH_3), $\delta = 6.85$ (d, 1H, P-CH, $J_{\text{PCH}} = 16.5$ Hz).

35 $\text{C}_{32}\text{H}_{27}\text{F}_3\text{NO}_3\text{P}$ Ber. C 68.44 H 4.84 N 2.49
(561.5) Gef. C 68.48 H 4.85 N 2.55

Versuch 49 Thermolyseversuch von 30

101.7 mg 30 (gelöst in 0.3 ml CDCl_3 , 0.6 molar) wurden im abgeschmolzenen NMR-Rohr 14 Stunden auf 68°C gehalten. Ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei 36°C zeigt nur die Signale des Azaphosphols Ib und von Aceton, entsprechend der bei 36°C vollständigen Dissoziation.

Versuch 50 Tieftemperatur-NMR-Versuche zur Reaktion von Trifluoraceton mit 2.2-Dimethylazaphospholin IIa. (36)

- a) $^{31}\text{P-NMR}$: 160 mg (0.488 mmol) Azaphospholin IIa wurden im NMR-Rohr in 0.25 ml CHCl_3 gelöst und mit flüssigem N_2 eingefroren. In einer 2. Schicht wurde 0.1 ml Trifluoraceton eingefroren. Die Proben wurden in NMR-Gerät aufgetaut und rasch hintereinander $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren aufgenommen: $\delta = +51.5$; -44.7 ; nach kurzer Zeit nur noch ein Signal bei $\delta = -44.7$.
- b) $^1\text{H-NMR}$: 0.1 ml einer Lösung von 183.9 mg Azaphospholin IIa in 0.3 ml CDCl_3 (entsprechend 0.187 mmol IIa) wurde in einem NMR-Rohr, das durch aufgesetzten Schliff und ein 'Quickfit' mit gasdichter Membran verschlossen wurde, auf -78°C gekühlt, mit 0.31 ml einer Lösung von 35.5 mg Trifluoraceton in 0.5 ml CDCl_3 (entsprechend 0.196 mmol) vermischt und abgeschmolzen. In Intervallen von 10°C wurden $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von -60°C bis $+20^\circ\text{C}$ aufgenommen.

Versuch 51 Darstellung des Ketimin-Phosphinoxids 37

2.50 g (7.63 mmol) Azaphospholin IIa wurden in 10 ml Methylenchlorid gelöst und 0.86 g (7.67 mmol) Trifluoraceton zugegeben; stark exotherme Reaktion. Die filtrierte, klare Lösung wurde mit n-Pentan bis zur Trübung versetzt, wobei 37 in Form farbloser Kristalle auskristallisierte. Ausbeute: 2.70 g (80.5 % d.Th.); Schmp. $166-167^\circ\text{C}$; Molmasse: 440 (osmom. in CHCl_3); IR (Nuj.-Host.): 1735 (CO), 1694 cm^{-1} (C=N).

37 $C_{22}H_{25}F_3NO_3P$ Ber. C 60.13 H 5.73 N 3.19
(439.4) Gef. C 60.19 H 5.53 N 3.07

Versuche 52-56 Umsetzungen der Azaphosphole Ia und Ib mit Isocyanaten. (38-42, anal.Daten Tab. 41)

Jeweils 4-7 mmol des Azaphosphols wurde unter Argon in 5-10 ml Chloroform gelöst und ein geringer Überschuß des Isocyanats zugesetzt. In exothermer Reaktion entfärbte sich die gelbe Phosphazenzlösung augenblicklich (bei Umsetzungen mit Methylisocyanat bzw. Methoxy-methylisocyanat) oder hellte sich nur auf (bei Umsetzungen mit Phenylisocyanat). Bei Zugabe von n-Pentan zu den klaren Reaktionslösungen kristallisierten die farblosen bis blaßgelben (39) Cycloaddukte 38-42.

38 Ansatz: 2.69 g (7.0 mmol) Ia, 0.60 g (10.5 mmol)
Versuch 52 Methylisocyanat; Ausbeute: 2.75 g (88.9 % d.Th.);
IR (Nuj.-Host.): 1736, 1722, 1717 cm^{-1} (CO); MS
(70 eV, 98°C): m/e = 440 (5.7%, M^+), 383 (100%,
 $M^+ - MeNCO$).

39 Ansatz: 2.0 g (5.2 mmol) Ia, 0.63 g (5.3 mmol)
Versuch 53 Phenylisocyanat; Ausbeute: 1.71 g (65.2 % d.Th.);
IR (Nuj.-Host.): 1732, 1726 (Schulter), 1713 cm^{-1}
(CO); ^1H -NMR (Benzol): δ = 1.68 (d, 6H, $P(CH_2)_2$,
 J_{PCH} = 13.0 Hz), δ = 3.11 (s, 3H, OCH_3^1), δ = 3.46
(s, 3H, OCH_3^2); ^{31}P -NMR (0.68 m $CDCl_3$ -Lösung): δ =
+55.4, (0.68 m DMSO-Lösung): δ = +50.5, (0.64 m
Benzol-Lösung): δ = +57.2;

40 Ansatz: 3.0 g (5.92 mmol) Ib, 1.0 g (17.5 mmol)
Versuch 54 Methylisocyanat; Ausbeute: 2.97 g (88.9 % d.Th.);
IR (Nuj.-Host.): 1743, 1737 und 1727 cm^{-1} (CO)

41 Ansatz: 3.0 g (5.92 mmol) Ib, 0.52 g (6.0 mmol)
Versuch 55 Methoxy-methylisocyanat, Ausbeute: 2.91 g (82.6 %
d.Th.);

42 Ansatz: 2.50 g (4.93 mmol) Ib, 0.62 g (5.20 mmol)
Versuch 56 Phenylisocyanat; Ausbeute: 2.75 g (89.2 % d.Th.);
IR (Nuj.-Host.): 1740, 1725 und 1714 cm^{-1} (CO).

Versuch 57 Umsetzung des Bis-(dimethylamino)azaphosphols Ic mit Methylisocyanat. (43)

3.65 g (8.26 mmol) Ic wurde in etwa 4 ml Chloroform gelöst und 5 ml Methylisocyanat zugesetzt. Die gelbe Phosphazenlösung hellte sich auf, entfärbte sich aber nicht völlig. Nach Zugabe von n-Pentan bis zur beginnenden Trübung kristallisierten bei Aufbewahren der Lösung bei -20°C innerhalb 24 Stunden 3.45 g (83.9% d.Th.) kleine, farblose Kristallbüschel, wobei sich die Lösung nahezu vollständig entfärbte. Die Substanz muß vorsichtig im Eiswasserbad getrocknet werden, da bereits bei $20^{\circ}\text{C}/10^{-2}$ Torr Methylisocyanat unter Rückbildung von Ic abdissoziiert. ($^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) von Ic: $\delta = 2.60$ (d, 12H, $(\text{NMe}_2)_2$, $J_{\text{PNCH}} = 10.1$ Hz) $\delta = 3.56$ (s, 3H, OCH_3^1), 3.79 (s, 3H, OCH_3^2); $\delta^{31}\text{P}$ (CDCl_3) von Ic: -57.0 . Gasförmiges Methylisocyanat wird von Ic ebenfalls unter Bildung des farblosen Cycloaddukts 43 aufgenommen. 43 löst sich in CDCl_3 unter deutlicher Gelbfärbung. IR (Nuj.-Host.): 1747, 1736 und 1720 cm^{-1} (CO). Zur Messung der Gleichgewichtskonzentrationen wurden 126 mg 43 im NMR-Rohr in 0.5 ml CDCl_3 gelöst (0.5 m), abgeschmolzen und die $^1\text{H-NMR}$ -Signale der Methoxygruppen von Ic ($\delta = 3.56$, 3.79) und 43 ($\delta = 3.48$, 3.73) ausgewertet.

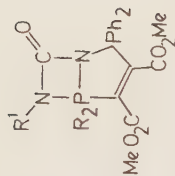
Temperatur ($^{\circ}\text{C}$)	-40	-16	+ 3	+20	+36
Dissoziation (%)	22	43	63	74	88

Versuch 58 Umsetzung von Methylisocyanat mit 1.2-Ethandi(methylamino)azsphosphol Id.

2 g (4.55 mmol) Id wurden in 5 ml Chloroform gelöst und die tiefrote Lösung mit 6 ml Methylisocyanat versetzt. Nach Zugabe von n-Pentan kristallisierten farblose Nadeln, die jedoch stark durch ein rötliches Öl verunreinigt waren und trotz wiederholter Versuche nicht rein isoliert werden konnten. Für die ^{31}P -Kernresonanzmessung wurden 125 mg Id (0.284 mmol) in 0.2 ml CDCl_3 gelöst, Methylisocyanat zugegeben und Spektren kurz nach dem Auftauen der eingefrorenen Probe und bei ca. 48°C aufgenommen. ($\delta = -52.4$, $\delta = +37.0$) Die Intensität des Hochfeldsignals nimmt bei tiefer Temperatur deutlich zu.

Tabelle 41

Analytische Daten der $[1.3.2\lambda^5]$
Diazaphospheto $[3.2:a][1.2\lambda^5]$ azaphosphole 38-42



Verbindung	R	R ¹	Schmp. (°C)	Summenformel	Molmasse (gef.)	Ber. Gef.	C	H	N
38	Me	Me	138-140	C ₂₃ H ₂₅ N ₂ O ₅ P	440.4 (440, MS)	62.72 63.57	5.72 5.76	6.36 6.35	
39	Me	Ph	184-189 (Zers.)	C ₂₈ H ₂₇ N ₂ O ₅ P	502.5	66.92 66.83	5.41 5.62	5.57 5.56	
40	Ph	Me	160-187 (Zers.)	C ₃₃ H ₂₉ N ₂ O ₅ P	564.5 (554, osm. CHCl ₃)	70.20 70.01	5.17 5.56	4.96 4.95	
41	Ph	MeO-CH ₂	170-190 (Zers.)	C ₃₄ H ₃₁ N ₂ O ₅ P	594.6	68.67 68.20	5.25 5.37	4.71 4.86	
42	Ph	Ph	170-206 (Zers.)	C ₃₈ H ₃₁ N ₂ O ₅ P	626.6	72.83 72.63	4.98 4.89	4.47 4.37	
43	Me ₂ N	Me	> 60 (Zers.)	C ₂₅ H ₃₁ N ₄ O ₅ P	498.5	60.23 59.65	6.26 6.27	11.23 11.11	

Versuche 59-60 Umsetzung der Azaphospholine IIa (Y = CO₂Me) und IIb (Y = CN) mit Methylisocyanat. (45 und 46)

Die Azaphospholine wurden in 10 ml (IIa) bzw. 80 ml (IIb) Methylisocyanat unter Kühlung im Eisbad im Überschuß zugegeben. Die filtrierten, klaren Lösungen wurden 5 Minuten nach dem Vermischen der Reaktionspartner mit n-Pentan bis zur beginnenden Trübung versetzt und die auskristallisierten, farblosen Cycloaddukte 45 und 46 abgefrittet und im HV getrocknet. (Bei 46 rasch arbeiten, sonst partielle Umlagerung zu 47)

45 Ansatz: 2.50 g IIa (7.63 mmol), 1.40 g Methylisocyanat (24.6 mmol); Ausbeute: 2.50 g 45 (85% d.Th.), Schmp. 115-116°C, IR (Nuj.-Host.): 1745 (CO Ring) 1705 cm⁻¹ (CO);

C₂₁H₂₅N₂O₃P Ber. C 65.61 H 6.55 N 7.29
(384.4) Gef. C 64.82 H 6.88 N 7.42

46 Ansatz: 2.15 g IIb (7.31 mmol), 0.50 g Methylisocyanat (8.76 mmol); Ausbeute: 2.16 g 46 (84% d.Th.); Schmp. 130-132°C, IR (Nuj.-Host.): 2238 (CN), 1716 cm⁻¹ (CO);

C₂₀H₂₂N₃OP Ber. C 68.30 H 6.31 N 11.95
(351.3) Gef. C 68.04 H 6.48 N 11.78

Versuch 61 Umlagerung des Methylisocyanataddukts 46 zum Benzamidin 47

1.70 g 46 (4.83 mmol) wurden in 20 ml Chloroform gelöst und 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zugabe von n-Pentan zur filtrierten, klaren Lösung lieferte 1.01 g (59.4% d.Th.) farblose Kristalle 47 vom Schmp. 149-150°C. IR: (Nujol-Host.): 3300 (NH), 2208 (CN), 1540 (C=N), 1287 cm⁻¹ (P=O), ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = -30.1; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.63 (d, 6H, P(CH₃)₂), δ = 2.66 (d, 3H, NCH₃, J_{HNCH} = 4.6 Hz), δ = 3.32 (d, 2H, CH₂, J_{PCH} = 14.7 Hz), δ = 5.80 (s, 1H, NH, breit);

47 C₂₀H₂₂N₃OP Ber. C 68.30 H 6.31 N 11.95
(351.3) Gef. C 67.44 H 6.45 N 11.85

Molmasse 369 (osmometrisch in CHCl₃)

Versuch 62 Umsetzung des 2.2-Diphenylazaphospholins IIc mit Methylisocyanat. (Spektrosk. Nachweis von 48)

- a) 2.5 g IIc (5.54 mmol) wurden in 110 ml Methylenchlorid gelöst und 7,6 g (133 mmol, 24-facher Überschuß) Methylisocyanat zugegeben. Nach Filtration und Zugabe von n-Pentan zur klaren Lösung wurden zwei Kristallfraktionen erhalten, die ^1H -NMR-spektroskopisch als IIc identifiziert wurden. ($\delta = 2.98$, OCH_3 , $\delta = 4.33$ CH); Ausbeute: 2.25 g (90% des einges. IIc)
- b) 1.5 g IIc (3.32 mmol) wurden in 3 ml Methylisocyanat suspendiert und 7 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Der größte Teil (1.30 g = 86.6%) von IIc ging dabei in Lösung, die von ungelösten Bestandteilen getrennt, eingeengt und spektroskopiert wurde. ^{31}P -NMR (Methylisocyanat): $\delta = -52.5$ (IIc), $\delta = -34.8$.
- c) ^{31}P -Kernresonanzversuch: 135 mg IIc (0.29 mmol) wurden in 0.2 ml CDCl_3 gelöst, 0.1 ml Methylisocyanat zugesetzt, das abgeschmolzene NMR-Rohr mit flüssigem N_2 eingefroren und beim Auftauen im NMR-Gerät rasch hintereinander ^{31}P -Spektren aufgenommen. Ein Signal bei +53.1 ppm verliert mit steigender Temperatur zunehmend an Intensität, während das Signal von IIc bei -52.5 ppm anwächst. (reversibel!)

Versuch 63 Umsetzung des 1.2-Ethandi(methylamino)spiroazaphosphol IID mit Methylisocyanat (49)

2.00 g IID (5.2 mmol), gelöst in 10 ml Methylenchlorid, wurden mit 1.36 g Methylisocyanat versetzt und durch Zugabe von n-Pentan farblose Kristalle isoliert, die ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch als IID identifiziert wurden (^{31}P -NMR: $\delta = -65.5$). Die Mutterlauge wurde rasch am Ölpumpenvakuum vollständig eingedampft, der farblose Rückstand in CDCl_3 aufgenommen und spektroskopiert. Versuche zur Umkristallisation des Cycloaddukts 49 aus CHCl_3 /Pentan lieferten wieder das Spiroazaphospholin IID.

Versuch 64-65 Umsetzungen der Azaphosphole Ia und Ib mit Methylisothiocyant.

Die Azaphosphole wurden in jeweils 5 ml Methylenchlorid (Ib) bzw. Chloroform gelöst und Methylisothiocyant in Überschuß zugegeben. Die Lösungen entfärbten sich vollständig und wurden mit n-Pentan

versetzt. Man erhielt farblose Kristalle, die aus CHCl_3 oder CH_2Cl_2 /Pentan umkristallisiert werden konnten.

50 Ansatz: 3.0 g Ia (7.84 mmol), 0.58 g Methylisothiocyanat (7.85 mmol). Ausbeute: 3.33 g (93.2 % d.Th.); Schmp. 169°C (Zers.); IR (Nuj.-Host.): 1725 (CO^2) 1703 cm^{-1} (CO^1);

$\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}_4\text{PS}$ Ber. C 60.51 H 5.52 N 6.13
(456.5) Gef. C 60.78 H 5.56 N 6.11

51 R = Ph Ansatz: 2.47 g Ib (4.86 mmol), Ausbeute: 2.35 g (83.3 % d.Th.); Schmp. 185°C (Zers.); IR (Nuj.-Host.): 1733 (CO^2), 1716 cm^{-1} (CO^1).

$\text{C}_{33}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}_4\text{PS}$ Ber. C 68.26 H 5.03 N 4.82
(580.6) Gef. C 68.0 H 5.0 N 4.8

Versuch 66 Umsetzung des Dimethylazaphosphols Ia mit Phenylisothiocyanat (52)

0.91 g Ia (2.38 mmol) und 0.5 ml Phenylisothiocyanat wurden in 3 ml Chloroform gelöst. Die Lösung blieb hellgelb. Allmählich kristallisierte eine farblose Substanz, die mit CHCl_3 gerade gelöst wurde. Zugabe von n-Pentan lieferte unter völliger Entfärbung der Lösung farblose, kleine Kristallbüschel vom Schmp. 190°C (unter Zers.), Ausbeute: 1.17 g 52 (95.1 % d.Th.). Lösungen der Verbindung in Chloroform oder heißem o-Dichlorbenzol sind wieder deutlich gelb gefärbt. IR (Nujol-Host.): 1735 (CO^2), 1709 (CO^1), 1590 cm^{-1} ($\text{C}=\text{N}$).

52 $\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}_4\text{PS}$ Ber. C 64.85 H 5.24 N 5.40
(518.5) Gef. C 64.6 H 5.3 N 5.3

Zur Ermittlung der Gleichgewichtslage 52a $\rightleftharpoons$ 52b wurden 124.2 mg 52 in 0.3 ml CDCl_3 im NMR-Rohr gelöst und die Fläche der ^1H -NMR-Signale der P-Methylgruppen von 52a ($\delta = 2.15$, d) und 52b ($\delta = 2.59$, d) ermittelt.

Versuch 67 Umsetzung des Azaphosphols Ib mit Phenylisothiocyanat. (53)

3.58 g Ib (7.05 mmol), gelöst in 10 ml Chloroform, wurde mit 1.02 g Phenylisothiocyanat versetzt (7.50 mmol). Die Lösung

blieb blaßgelb. Innerhalb von 2 Tagen bildeten sich 2.19 g farblose Nadeln, durch Einengen der Mutterlauge kristallisierten weitere 2.25 g gelbliche Nadeln. Beide Fraktionen wurden mit je 40 ml Chloroform gelöst und durch Zugabe von Pentan farblose, voluminös verfilzte Nadelchen kristallisiert. Die IR-Spektren beider Fraktionen sind identisch. Schmp. 196–198°C (unter Zers.); Ausbeute: 4.44 g (98 % d.Th.); IR (Nuj.-Host.): 1735 (CO²), 1726 (CO¹), 1635 cm⁻¹ (C=N). 51 ist in Acetonitril und Nitromethan nahezu unlöslich, in CHCl₃ und CH₂Cl₂ und in heißem Anisol schlecht löslich. Die Lösungen sind deutlich gelb gefärbt.

53 C₃₈H₃₁N₂O₄PS Ber. C 71.01 H 4.86 N 4.35
(642.7) Gef. C 71.14 H 5.22 N 4.40

Versuch 68 Methylierung des Isothiocyanataddukts 52 (54)

3.38 g 52 (6.53 mmol), gelöst in 40 ml Chloroform, und 2 ml Methyljodid wurden 12 Stunden gerührt, die klare gelbe Lösung etwas eingengt und mit Pentan versetzt. Es bildeten sich 3.55 g (82.5 % d.Th.) farblose, nadelförmige Kristalle vom Schmp. 104–106°C (Zers.) die 1.5 mol CHCl₃ im Kristall einschließen und bei 60°C/10⁻² Torr nicht abgibt. IR (Nuj.-Host. farblose Kristalle): 1744 cm⁻¹ (CO²), 1740 cm⁻¹ (Schulter, CO¹) 1590 cm⁻¹ (C=N)

54 [C₂₉H₃₀N₂O₄PS]J·1.5 CHCl₃ Ber. C 43.63 H 3.78 N 3.33
(839.6) Gef. C 43.72 H 4.16 N 3.37

Löst man die farblosen Nadeln in CH₂Cl₂, erhält man eine gelbe Lösung, aus der eine gelbe Substanz vom Schmp. 143–146°C (Zers.) auskristallisiert. Diese ist mit CHCl₃/Pentan wieder in die farblose Modifikation überführbar. IR (Nuj.-Host., gelbe Kristalle): 1741 (CO²), 1705 (CO¹) und 1580 cm⁻¹ (C=N).

54 [C₂₉H₃₀N₂O₄PS]J Ber. C 52.73 H 4.57 N 4.24
(660.5) Gef. C 52.76 H 4.70 N 4.33

Versuch 69 Methylierung des Isothiocyanataddukts 53 (55)

1.43 g (2.22 mmol) wurden in 35 ml Chloroform gelöst, 1 ml Methyljodid zugesetzt und über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der gelbe, ölige Rückstand mit wenig Benzol überschichtet. Es bildeten sich 0.95 g (54.6 % d.Th.) gelbe

Kristalle 55, die noch einmal aus CHCl_3 (eingeengt)/Benzol umgelöst wurden. Schmp. 88°C ; IR (Nuj.-Host.): 1742 (CO^2), 1712 (CO^1) und 1582 cm^{-1} ($\text{C}=\text{N}$).

55 $[\text{C}_{39}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_4\text{PS}]_J$ Ber. C 59.69 H 4.36 N 3.57
(784.6) Gef. C 60.06 H 4.40 N 3.74

Versuche 70-71 Umsetzungen der Azaphosphole Ia und Ib mit Diphenyl-thiophosphinoylisothiocyanat. (Darstellung von 56 und 57)

Die Azaphosphole wurden in 3-5 ml Chloroform gelöst und äquimolare Mengen des Thiophosphinoylisothiocyanats zugegeben. Die Lösungen blieben gelblich. Das Addukt 56 wurde durch Zugabe von Pentan bis zur beginnenden Trübung zur Kristallisation gebracht, (farblose bis blaßgelbe Kristalle) wobei sich die Lösung vollständig entfärbte, während das farblose Addukt 57 nahezu quantitativ aus der Reaktionslösung (in 5 Minuten) auskristallisierte. Beide Verbindungen werden von Ethanol nicht angegriffen, 56 kann sogar aus siedendem EtOH umkristallisiert werden.

56 Ansatz: 2.50 g Ia (6.53 mmol); 1.80 g (6.55 mmol)
Versuch 70 Thiophosphinoylisothiocyanat; Ausbeute: 3.95 g (91% d.Th.); Schmp. $170-172^\circ\text{C}$ (Zers., aus EtOH); IR (Nuj.-Host.): 1735 (CO^2), 1718 (CO^1) und 1590 cm^{-1} ($\text{C}=\text{N}$); ^{31}P -NMR: eingewogen wurden: 146 mg in 0.4 ml CDCl_3 ; 153 mg in 0.4 ml CH_2Cl_2 ; 169 mg in 0.4 ml DMSO; 151 mg in 0.8 ml Benzol;

$\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_2$ Ber. C 61.99 H 4.89 N 4.25 S 9.73
(658.7) Gef. C 62.36 H 4.82 N 4.21 S 9.30

Molmasse 635 (osmom. in CHCl_3)

57 Ansatz: 3.0 g Ib (5.92 mmol); 1.63 g (5.92 mmol)
Versuch 71 Thiophosphinoylisothiocyanat; Ausbeute: 2.26 g (48.8% d.Th. nach Umlösen aus CH_2Cl_2); Schmp. $172-173^\circ\text{C}$ (Zers.); IR (Nuj.-Host.) 1734 (CO^2), 1717 (CO^1) und 1539 cm^{-1} ($\text{C}=\text{N}$).

$\text{C}_{44}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_2$ Ber. C 67.50 H 4.60 N 3.57 P 7.91 S 8.19
(782.8) Gef. C 67.1 H 4.7 N 3.6 P 7.8 S 7.5

57 kann aus viel CH_2Cl_2 umkristallisiert werden, ist in CH_3CN und EtOH nahezu unlöslich, in heißem Anisol oder Nitromethan unter reversibler Gelbfärbung, in heißem DMSO mit irreversibler Gelbfärbung (Zers.) löslich.

Versuche 72-73 Darstellung der [3.3-Dimethyl-thioureido]-diphenylthiophosphinsäure 58 und des Dimethylammonium-[3.3-dimethyl-thioureido]-diphenylthiophosphinats 59.

Die Verbindungen wurden nach Lit.34 dargestellt und die bislang unbekannten ^{31}P -NMR-Spektren aufgenommen.

Versuch 74 Umsetzung von Dimethylazaphosphol Ia mit Dimethylthiophosphinoylisothiocyanat. (60 und 62)

3.89 g Ia (10.16 mmol) wurden in 100 ml Benzol suspendiert und 1.54 g (10.20 mmol) Dimethylthiophosphinoyl-isothiocyanat zugegeben. Augenblicklich fiel eine farblose Substanz aus, die nach 1 Stunde Rühren abgefrittet und mit Benzol gewaschen wurde. Man erhielt 3.48 g (64 % d.Th.) 62 vom Schmp. $135-136^\circ\text{C}$ (Zers. ab 126°C). Die Substanz ist nicht unzersetzt umkristallisierbar. IR (Nuj.-Host.): 2057 (SCN^-), 1740 (CO^2), 1735 (CO^1), 1640 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$). Die benzol. Mutterlauge wurde eingeengt, mit CHCl_3 verdünnt und mit n-Pentan versetzt. Es kristallisierten 1.47 g (27.0 % d.Th.) farblose Kristalle 60, die sich bei $144-145^\circ\text{C}$ zersetzen. IR:(Nuj.-Host.): 1737 (CO^2), 1720 (CO^1) und 1562 cm^{-1} ($\text{C}=\text{N}$).

60 $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_2$ Ber. C 53.92 H 5.27 N 5.24
(534.5) Gef. C 53.88 H 5.46 N 5.20

Einwaagen für ^{31}P -NMR-Spektren: 169.5 mg 60 in 0.35 ml Benzol; 161.7 mg 60 in 0.30 ml DMSO; 166.7 mg 60 in 0.30 ml CDCl_3 . die CDCl_3 -Probe wurde auch für die ^1H -NMR-Spektren verwendet. Zur Ermittlung der Gleichgewichtslage 60a $\rightleftharpoons$ 60b wurde die Signalfäche der Thiophosphinoylgruppen ($\delta = 2.03, 1.45$) verwendet.

Versuch 74a 2.50 g (4.67 mmol) des Rhodanids 62 wurden in ca. 20 ml CHCl_3 gerade gelöst und die anfangs gelbe, später fast farblose Lösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Zugabe von n-Pentan lieferte 2.30 g (92 % d.Th.) farblose Kristalle, die

NMR- und IR-spektroskopisch mit einer in Versuch 74 gewonnenen Probe von 60 übereinstimmen.

Versuch 74b

- 1) 1.0 g Azaphosphol Ia (2.61 mmol) wurden in 70 ml Benzol gelöst, 0.395 g (2.68 mmol) Dimethyl-thiophosphinoyl-isothiocyanat zugegeben, und von der Zugabe an 30 Minuten gerührt. Der gebildete Niederschlag wurde abgefrittet und scharf getrocknet: 0.83 g (59.49 % d.Th.) 62
- 2) Die maximal mögliche Menge Rhodanid - 1.395 g 62 (2.61 mmol) - wurde, wie in 1), in 70 ml Benzol suspendiert, 30 Minuten gerührt, abgefrittet und scharf getrocknet: 1.250 g 62 (Gewichtsverlust 0.14 g = 10.07 %)
10.07 % von 62 gehen also im Verlauf von 30 Minuten in Lösung und können (vgl. Versuch 74c) in 60 umlagern, so daß unter kin. kontrollierten Bedingungen auf die Bildung von etwa 70 % Rhodanid 62 geschlossen werden kann. (bei 20°C)

Versuch 74c Umlagerung 62 → 60 in Benzol.

500 mg 62 (0.93 mmol) wurden in 15 ml. Benzol suspendiert und 1 Woche gerührt. Dabei ging 62 nahezu vollständig in Lösung. Die Lösung wurde eingeengt und spektroskopiert; (man findet nur die ³¹P-Signale von 60, $\delta = -53.0, +24.0; +37.4$)

Versuch 75 Umsetzung von Diphenylazaphosphol Ib mit Dimethylthiophosphinoylisothiocyanat. (61)

2.50 g Ib (4.93 mmol), gelöst in 20 ml abs. Chloroform, wurden mit 0.80 g (5.30 mmol) des Thiophosphinoylisothiocyanats versetzt. Bei Zugabe von n-Pentan bildeten sich ohne Trübung der Lösung in kurzer Zeit unter Entfärbung der hellgelben Reaktionslösung 3.07 g (94.7 % d.Th.) farblose Kristalle 61 vom Schmp. 180-182°C (Zers. ab 170°C); IR (Nuj.-Host.): 1730 (CO²), 1715 (CO¹) und 1595 cm⁻¹ (C=N).

<u>61</u>	C ₃₄ H ₃₂ N ₂ O ₄ P ₂ S ₂	Ber.	C 61.99	H 4.89	N 4.25
	(658.7)	Gef.	C 61.74	H 4.96	N 4.27

Versuch 76 Umsetzung von Dimethylazaphosphchl Ia mit Benzoyl-
isothiocyanat. (64)

3.50 g Ia (9.14 mmol) wurde in 250 ml Benzol gelöst und eine Lösung von 1.49 g (9.15 mmol) Benzoylisothiocyanat in 10 ml Benzol zugetropft. Sofort bildete sich ein voluminöser, farbloser Niederschlag, der nach 30 Minuten abgefrittet wurde. Man erhielt 3.23 g (64.72 % d.Th.) 63, die aus Acetonitril umkristallisiert wurden. Schmp. 156-157°C (Zers. ab 150°C); IR (Nuj.-Host.): 1744 (CO²), 1708 (CO¹), 2060 cm⁻¹ (SCN⁻).

63 C₂₉H₂₇N₂O₅PS Ber. C 63.72 H 4.97 N 5.12
(546.5) Gef. C 64.07 H 5.14 N 5.05

Die blaßgelbe, benzol. Mutterlauge wurde eingeengt, mit Methylenchlorid verdünnt und n-Pentan zugegeben. Man erhielt 1.38 g (27.6 % d.Th.) farblose Kristalle 64 vom Schmp. 155-156°C (Zers.); IR (Nuj.-Host.): 1737 (CO²), 1730 (CO¹), 1652 (Amid I), 1515 cm⁻¹ (C=N).

64 C₂₉H₂₇N₂O₅PS Ber. C 63.72 H 4.97 N 5.12
(546.5) Gef. C 63.87 H 5.15 N 5.36

Versuch 77 Umsetzung von Diphenylazaphosphchl Ib mit
Benzoylisothiocyanat (65)

3.02 g (5.95 mmol) Ib und 0.97 g (5.95 mmol) Benzoylisothiocyanat wurden in 5 ml Chloroform gelöst, wobei sich die gelbe Phosphazenenlösung deutlich entfärbte. Beim Einengen der Lösung fielen 3.15 g (78.9 % d.Th.) einer farblosen Substanz aus, die aus CHCl₃/Pentan umgelöst und aus CH₃CN umkristallisiert wurde. 2.64 g 65 (66.1 % d.Th.) vom Schmp. 155-160°C (Zers.); IR (Nuj.-Host.): 1737 (CO²), 1720 (CO¹), 1670 (Amid I) 1606 cm⁻¹ (C=N).

65 C₃₉H₃₁N₂O₅PS Ber. C 69.83 H 4.65 N 4.17
(670.7) Gef. C 69.93 H 5.03 N 4.14

Bei Erwärmen von Lösungen von 65 in CDCl₃ oder DMSO schwache Gelbfärbung, die beim Abkühlen wieder verschwindet.

Versuch 78 Umsetzung der Azaphospholine IIa und IIb
mit CS₂ (NMR-Versuche)

Die Azaphospholine IIa,b (ca. 100 mg) wurden in NMR-Rohr in CDCl₃ (ca. 0.25 ml) gelöst und überschüssiges CS₂ zugegeben. Man findet ³¹P-Signale bei δ = -35.9 (bei IIa) und δ = -35.3 (bei IIb)

Versuch 79 Umsetzung von Dimethylazaphosphol Ia mit CS₂ (66)

3.1 g (8.32 mmol) Ia wurden in 10 ml Methylenchlorid gelöst und 2 ml CS₂ zugegeben. Nach 1 Stunde wurde mit n-Pentan versetzt. Es bildeten sich 3.45 g (90.3 % d.Th.) gelbe Kristalle 66 vom Schmp. 134-135°C (heftige Zers. unter Rotfärbung und Gasentwicklung); IR (Nuj.-Host.): 1740 (CO²), 1707 cm⁻¹ (CO¹); MS (70 eV, 120°C): m/e = 400 (6.4%, M⁺-CO₂Me), 383 (91.6%, M⁺-CS₂), 76 (100%, CS₂⁺); umkrist. aus CH₂Cl₂/Pentan.

66 C₂₂H₂₂NO₄PS₂ Ber. C 57.50 H 4.82 N 3.04
(459.5) Gef. C 57.25 H 4.82 N 2.99

Versuch 80 Umsetzung von Diphenylazaphosphol Ib mit CS₂ (67)

3.48 g (6.87 mmol) Ib wurden in 15 ml Methylenchlorid gelöst und 2 ml CS₂ zugegeben. Nach 35 Minuten kristallisierte eine hellgelbe Substanz aus, die in Benzol, CH₂Cl₂, CH₃NO₂, CHCl₃ und CH₃CN auch in der Hitze sehr schlecht löslich ist. Spektren konnten nur während der Reaktion und vor dem Auskristallisieren aufgenommen werden. Man erhielt 3.26 g (81.5 % d.Th.) gelbe Kristalle 67 vom Schmp. 146-149°C (Zers. unter Gasentwicklung). IR (Nuj.-Host.): 1742 (Schulter, CO²), 1734 cm⁻¹ (CO¹).

67 C₃₂H₂₆NO₄PS Ber. C 65.85 H 4.49 N 2.39
(583.6) Gef. C 65.78 H 4.61 N 2.44

Versuch 81 Thermolyse von 67 (Umlagerung zu 67c)

2.50 g 67 (4.28 mmol) wurde in ca. 10 ml Anisol 1 Stunde auf 145°C erhitzt. Die Lösung färbte sich orange bis rot. Nach Stehenlassen über Nacht hatten sich 1.85 g (74% d.Th.) gelbe Kristalle gebildet, die noch einmal aus CHCl₃/n-Pentan umgelöst wurden. Leuchtend gelbe Kristalle vom Schmp. 212-213°C; IR (Nuj.-Host.): 1755 (CO²), 1720 (CO¹), 1650 (C=C), 1590 cm⁻¹ (C=N); ³¹P-NMR

(Anisol): $\delta = -53.1$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.55$ (s, 3H, OCH_3^1), $\delta = 3.96$ (s, 3H, OCH_3^2); MS (70 eV, 120°C): $m/e = 583$ (72.6%, M^+), 524 (6.5%, $\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{Me}$), 308 (80.4%, $524 - \text{Ph}_2\text{PS}, \text{m}^+ = 181.03$), 276 (100%, $308 - \text{S}^{32}, \text{m}^+ = 247.32$), 216 (56.6%, Ph_2PS^+).

67c $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{NO}_4\text{PS}_2$ Ber. C 65.85 H 4.49 N 2.39
(583.6) Gef. C 65.24 H 4.42 N 2.54

Molmasse 553 (osmom. in CHCl_3)

Versuch 82 Umsetzung von Dimethylazaphosphol Ia mit Methylperthiophosphonsäureanhydrid. (68)

2.04 g Ia (5.33 mmol) und 0.593 g (2.70 mmol) Methylperthiophosphonsäureanhydrid wurden in 5 ml Chloroform 1 1/2 Stunden gerührt, wobei das Anhydrid allmählich in Lösung ging. Die gelbe Phosphazenenlösung hellte sich auf, blieb aber blaßgelb. Bei Zugabe von n-Pentan erhielt man 2.24 g (85.1% d.Th.) blaßgelbe Kristalle, die aus 45 ml Benzol umkristallisiert wurden. (In der Hitze gelbe Lösung, beim Abkühlen kristallisieren farblose Nadeln, die Lösung entfärbt sich fast vollständig.) Die farblosen Kristalle enthalten Benzol, das sie bei scharfem Trocknen im HV wieder vollständig abgeben. (Farbloses Pulver vom Schmp. $152-153^\circ\text{C}$ (Zers. ab 130°C)).

68 $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{NO}_4\text{P}_2\text{S}_2$ Ber. C 53.54 H 5.10 N 2.83
(493.53) Gef. C 52.14 H 5.62 N 2.82

Versuch 83 Methylierung von 68 (NMR-Versuch)

185.5 mg 68 (3.75 mmol) wurden in wenig CHCl_3 gelöst, 1 ml Methyljodid zugegeben und nach 30 Minuten Rühren Lösungsmittel und überschüssiges MeJ am HV abgezogen. Der gelbe, ölige Rückstand wurde mit CDCl_3 aufgenommen und vermessen. (^1H - und ^{31}P -NMR).

Versuch 84 Umsetzung von Dimethylazaphosphol Ia mit Diphenylcarbodiimid (70)

2.78 g Ia (7.26 mmol) und 1.42 g (7.32 mmol) Diphenylcarbodiimid wurden in 10 ml Chloroform gelöst und die gelbe Lösung nach 30 Minuten Rühren mit n-Pentan (ca. 100 ml) versetzt. Im Laufe von 15 Stunden kristallisierten 3.45 g (82.3% d.Th.) farblose, lange und verfilzte Nadeln, die noch einmal aus CHCl_3 /Pentan umgelöst

eine farblose Substanz kristallisiert. Sie ist aus Chloroform/Pentan bzw. Anisol umkristallisierbar. 255 mg (73.6%) farblose Nadeln vom Schmp. 221-222°C (Lit. 173, 223-224, aus Anisol), IR (Nuj.-Host.): 2240 cm⁻¹ (C≡N); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.25 (s, (C₆H₅)₄); in siedendem Eisessig rosagefärbt (reversibel); MS (70 eV, 20°C): m/e = 384 (M⁺, 1.6%), 190 (46%), 191 (38%), 192 (78% M/2⁺), 193 (93%), 165 (100%, M/2-HCN⁺, m⁺ wie ber. für 192 → 165) vgl. Lit. 173.

Ph ₂ C—CPh ₂	C ₂₈ H ₂₀ N ₂	Ber. C 87.46 H 5.24 N 7.28
	(384.4)	Gef. C 86.88 H 5.37 N 7.17
CN CN		

Molmasse: 383,381 (osmom. in CHCl₃)

Versuch 90 Umsetzung von Dimethylazaphosphol Ia mit Bis(trimethylsilyl)amino-trimethylsilyliminophosphan A(76)

3.0 g Ia (7.85 mmol), gelöst in 2.5 ml CHCl₃, wurde (unter Argon) mit 3.34 g A (12.0 mmol) versetzt, wobei sich die gelbe Lösung aufhellte. Nach 20 min. wurde das Lösungsmittel weitgehend abgezogen, der blaßgelbe, ölige Rückstand mit wenig (ca. 2 ml) CH₃CN gerade gelöst. Bei -20°C bildeten sich (je nach Versuchsbedingungen) nach 1 Stunde bis zu mehreren Tagen in der klaren Lösung farblose, große Kristalle, die in CH₂Cl₂, CHCl₃ und Benzol sehr gut löslich sind. 76 wurde abgefrittet, mit wenig n-Hexan nur kurz gewaschen und bei Raumtemp. getrocknet. Ausbeute: 3.45 g 76 (66.4%); Schmp. >80°C (Zers.); längeres Waschen der Substanz mit n-Pentan oder n-Hexan führt zur Bildung gelber Kristalle (δ³¹P = -54.4, ≅ Ia); ¹H-NMR (0.165 g 76 in 0.25 ml CDCl₃, 0.98 m): neben den Signalen von 76 findet man die Signale von Ia (δ = 1.79 P(CH₃)₂, J_{PCH} = 13.5 Hz; δ = 3.59, OCH₃¹; und A (δ = 0.31, d, N(SiMe₃)₂; δ = 0.11, s, =N-SiMe₃); ³¹P-NMR (CDCl₃): J_{PNP} nicht mehr aufgelöst.

Temperatur (°C)	22.5	1	-20
Dissoziation (%)	32.1	20.2	7.7
(Azaphosphol Ia)			

<u>76</u>	C ₃₀ H ₄₉ N ₃ O ₄ P ₂ Si ₃	Ber. C 54.43 H 7.46 N 6.34
	(661.96)	Gef. C 53.99 H 7.33 N 6.39

78a Versuch 93

Die Verbindung ist spektroskopisch mit 78 identisch, mit Ausnahme des fehlenden NH-Signals im ^1H -NMR-Spektrum und einer ND-Bande bei 2485 cm^{-1} im IR-Spektrum.

Versuch 94

1.0 g 78 (1.34 mmol) wurde in CDCl_3 gelöst und nach 16 Stunden wie in Versuch 92 aufgearbeitet. Man isolierte 0.75 g (75%) des eingesetzten Addukts 78, kein Deuteriumeinbau.

Versuch 95 Umsetzung von Dimethylazaphosphol Ia mit Bis(trimethylsilyl)amino-bis(trimethylsilylimino)-phosphoran C (80)

2.0 g Ia (5.22 mmol) wurde in 2-3 ml Chloroform unter Argon gelöst und 1.92 g (5.26 mmol) C zugesetzt. Die Lösung hellte sich auf. Nach 15 Minuten (!) wurde das Lösungsmittel abgezogen und der hellgelbe, ölige Rückstand mit 6-8 ml CH_3CN aufgenommen. Die Lösung kristallisierte nahezu vollständig durch. Die farblosen Kristalle wurden abgefrittet, mit wenig CH_3CN gewaschen und getrocknet. 2.85 g 80 (72.9% d.Th.) Die Substanz zersetzt sich ab 85°C , gelbe Schmelze bei 104°C . Lösungen von 80 in CDCl_3 oder CH_2Cl_2 sind deutlich gelb gefärbt.

80 $\text{C}_{33}\text{H}_{58}\text{N}_4\text{O}_4\text{P}_2\text{Si}_4$ Ber. C 52.90 H 7.80 N 7.47
(749.16) Gef. C 52.57 H 8.06 N 7.83

^1H -NMR-Spektren (o-Dichlorbenzol, 36°C , 60 MHz): $\delta = 0.04$ (s, 18H, $=\text{N-Si}(\text{CH}_3)_3$), $\delta = 0.19$ (s, 9H, $\text{N-Si}(\text{CH}_3)_3$), $\delta = 0.31$ (s, 9H, $\text{N-Si}(\text{CH}_3)_3$), $\delta = 2.24$ (d, 6H, $\text{P}(\text{CH}_3)_2$, $J_{\text{PCH}} = 11.8\text{ Hz}$), $\delta = 3.13$ (s, 3H, OCH_3), $\delta = 3.67$ (s, 3H, OCH_3); nach 1 Tag noch keine Zersetzung erkennbar.

(CDCl_3 , 0.145 g 80 in 0.25 ml, 0.77m): neben den Signalen von 80 findet man die Signale des Azaphosphols Ia; zur Ermittlung der Gleichgewichtslage wurde die Fläche der P-Methylsignale ausgewertet. Bei 20°C : 14 % Azaphosphol Ia.

Koaleszenz der P-Methyl- und Silylsignale von 80:

1. Das Silylsignal (18H) bei -0.05 ppm koalesziert bei -20°C und spaltet bei -50°C zu zwei Signalen (je 9H) mit einer Frequenzdifferenz von 16 Hz ($\delta = -0.21$ bzw. -13 Hz , $\delta = +0.05$

bzw. +3Hz) auf. Nach der Näherungsformel

$$\Delta G^\ddagger = 4.57 \cdot T_c (9.97 + \log \frac{T_c}{\Delta \nu}) \text{ ergibt sich:}$$

$$\Delta G^\ddagger \approx 12.9 \text{ kcalmol}^{-1}$$

2. Das Methylsignal bei $\delta = 2.20$ koalesziert bei -13°C ($\pm 1^\circ\text{C}$) und ergibt diastereotope Methylgruppen bei $\delta = 2.00$ und $\delta = 2.37$ ($J_{\text{PCH}} = 13.0 \text{ Hz}$), Frequenzdifferenz $\Delta \nu = 23 \text{ Hz}$.

$$\Delta G^\ddagger \approx 13.0 \text{ kcalmol}^{-1}$$

Wird 80 in n-Pentan suspendiert, wird ein gelber Niederschlag gebildet. Die überstehende Lösung wurde dekantiert, der Rückstand in CDCl_3 gelöst und spektroskopiert: $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = -54.4 \cong \text{Ia}$.

Versuch 96 Umsetzung von Dimethylazaphosphol Ia mit CO_2 (81).

1.55 g Ia (5.04 mmol) wurde in ca. 3 ml CHCl_3 gelöst und n-Pentan zugesetzt, ohne daß es zum Auskristallisieren von Ia kommt. In die übersättigte Lösung wurde CO_2 eingeleitet, wobei sich die Lösung sofort unter Bildung eines farblosen Niederschlags entfärbte. Nach Stehenlassen über Nacht hatten sich farblose Kristalle gebildet, die abgefrittet und bei Raumtemperatur am HV getrocknet wurden. (Keine Verfärbung). 1.65 g 81 (95.9% d.Th.) vom Schmp. $152-155^\circ\text{C}$; IR (Nuj.-Host.): 1742, 1728 und 1716 cm^{-1} (CO).

81 $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{NO}_6\text{P}$ Ber. C 61.82 H 5.18 N 3.27

(427.40) Gef. C 61.56 H 5.50 N 3.38

81 löst sich in CDCl_3 unter augenblicklicher Gelbfärbung und Abspaltung von CO_2 ; qualitativ auswertbare ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren konnten bisher nicht aufgenommen werden. Zugabe von Ia zu Lösungen von 81: es werden keine getrennten Signale registriert.

Versuch 96a Umsetzung von 81 mit Methyljodid.

0.65 g 81 (1.51 mmol) wurde in 2 ml CHCl_3 gelöst, 1 ml Methyljodid (vorgekühlt) zugegeben und die gelbe Lösung 24 h im Kühlschrank aufbewahrt. Die Lösung wurde zur Trockne eingedampft, der gelbe Rückstand in Methylenchlorid aufgenommen und vermessen. $^1\text{H-NMR}$ (CH_2Cl_2): $\delta = 2.70$ (d, 6H, $\text{P}(\text{CH}_3)_2$, $J_{\text{PCH}} = 13.9 \text{ Hz}$), 2.75

(d, 3H, NCH_3 , $J_{\text{PNCH}} = 9.5 \text{ Hz}$), 3.55 (s, 3H, OCH_3^1), 3.96 (s, 3H, OCH_3^2);
 $^{31}\text{P-NMR}$ (CH_2Cl_2): $\delta = -72.3$.

Versuch 97 Umsetzung von Dimethylazaphosphol Ia mit Azodicarbonylsäurediethylester. (NMR-Versuch, Nachweis von 82)

Das Azaphosphol Ia wurde im NMR-Rohr gelöst, eingefroren und überschüssiger Azodicarbonester in einer 2. Schicht ebenfalls mit flüssigem N_2 eingefroren. Die Lösungen wurden im NMR-Gerät aufgetaut und dabei mehrfach ^{31}P -Spektren aufgenommen. Das ^{31}P -Signal bei $\delta = +32.2$ verschwand bereits nach ca. 2 Minuten, die Lösung färbte sich unter Gasentwicklung tief. Versuche, 82 zu isolieren, führten nicht zum Erfolg. (Bei -50°C innerhalb 1 Stunde keine Reaktion).

Versuch 98 Umsetzung von Diphenylazaphosphol Ib mit Acetylendicarbonylsäuredimethylester (85)

3.0 g Ib (5.92 mmol) und 846 mg (5.95 mmol) Acetylendicarbonylsäuredimethylester wurden in 5 ml Chloroform 3 Stunden gerührt und die orange gefärbte Lösung mit n-Pentan versetzt. Über Nacht kristallisierten lange, verfilzte, gelbe Nadeln. 3.34 g 85 (86.9 % d. Th.) vom Schmp. $202-203^\circ\text{C}$ (Zers.). 85 kann aus konzentrierten CH_3CN -Lösungen umkristallisiert werden, bildet jedoch nur sehr langsam kleine, gelbe Nadeln. IR (Nuj.-Host.): 1743, 1736, 1727 (CO), 1640 ($\text{P}=\text{C}=\text{O}$), 1559 cm^{-1} (C=N).

<u>85</u>	$\text{C}_{37}\text{H}_{32}\text{NO}_8\text{P}$	Ber. C 68.40 H 4.96 N 2.15
	(649.64)	Gef. C 68.28 H 5.10 N 2.15

Versuche 99-100 Umsetzungen von Dimethylazaphosphol Ia mit Acetylendicarbonylsäuredimethylester (83) und Propionylsäuremethylester (84)

Äquimolare Mengen der Acetylen-carbonsäureester und Ia wurden in 5 ml CHCl_3 30 Minuten gerührt. Die Lösungen färbten sich intensiv rotbraun. Das Lösungsmittel wurde vollständig abgezogen, der ölige Rückstand mit CDCl_3 aufgenommen und spektroskopiert. Versuche, 83 und 84 zu isolieren, führten ausschließlich zu roten Ölen.

Die gelbe Lösung hellte sich auf, wurde nach 3 Stunden stark eingeeengt und der ölige Rückstand mit 30 ml Benzol versetzt. Es bildete sich ein farbloser Niederschlag, von dem abgetrennt wurde. (0.52 g $\text{H}^+\text{Net}_3 \text{Cl}^-$, 54.7 % d.Th.). Die Mutterlauge wurde eingeeengt, der ölige Rückstand mit CH_2Cl_2 verdünnt. Zugabe von n-Pentan lieferte ein kristallines Gemisch von 88 und 89, das durch fraktionierte Kristallisation mit CH_2Cl_2 /n-Pentan aufgetrennt wurde. Das Hydrochlorid 89 ist schwerer löslich und kristallisiert bevorzugt aus. 1.20 g 89 (31.8 % d.Th.) vom Schmp. 193°C (Zers. ab 154°); IR (Nuj.-Host.): 2000-3000 (breite Banden $=\text{NH}^+\cdots\text{Cl}^-$) 1748 (CO_2), 1717 cm^{-1} (CO^1); $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -51.8$, $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.64$ (s, 3H, OCH_3), $\delta = 3.77$ (s, 3H, OCH_3).

89 $[\text{C}_{31}\text{H}_{27}\text{NO}_4\text{P}]\text{Cl}$ Ber. C 68.44 H 5.00 N 2.57
(543.99) Gef. C 67.9 H 5.2 N 2.2

Als besser lösliche Fraktion erhielt man 1.55 g 88 (36% d.Th.) als farblose, kleine Nadeln, die noch einmal aus CH_2Cl_2 /Pentan umgelöst wurden. Schmp. $228-236^\circ\text{C}$ (Zers. ab 170°C , Verfärbung der Kristalle)

88 $\text{C}_{38}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_5\text{P}$ Ber. C 72.83 H 4.98 N 4.47
(626.65) Gef. C 72.50 H 5.12 N 4.45

Versuch 104 Umsetzung von Azaphospholin IIa mit Phenyl-nitriloxid (90 und 91)

3.72 g Dimethylazaphospholin IIa (12.0 mmol) wurden in 30 ml Methylenchlorid gelöst und eine Lösung von 0.93 g (6 mmol) Benzhydroximsäurechlorid in 6 ml Methylenchlorid bei Raumtemperatur innerhalb 20 Minuten zugetropft. Nach 5 Minuten fiel ein farbloser Niederschlag aus, der nach Rühren über Nacht abgefrittet wurde. 1.95 g 90 (93.7 % d.Th.); aus CH_3NO_2 umkristallisiert, farblose Kristalle vom Schmp. $221-222^\circ\text{C}$; IR (Nuj.-Host): 2740 (breit, $=\text{NH}^+\cdots\text{Cl}^-$), 1724 cm^{-1} (CO); $^{31}\text{P-NMR}$ (CH_3NO_2): -67.3 . Die Verbindung ist in CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CH_3CN , Benzol auch in der Hitze kaum löslich.

90 $[\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{NO}_2\text{P}]\text{Cl}$ Ber. C 62.72 H 6.37 N 3.85 P 8.51 Cl 9.74
(363.83) Gef. C 62.8 H 6.3 N 4.0 P 8.8 Cl 9.8

Die Mutterlauge wurde auf ca. 5 ml eingeeengt und mit n-Pentan versetzt. Aus der klaren Lösung erhielt man 1.20 g 91 (45% d. Th.) vom Schmp. 180-182°C, farblose Kristalle; IR (Nuj.-Host.): 1730, 1722 cm⁻¹ (Doppelbande CO).

91 C₂₆H₂₇N₂O₃P Ber. C 69.94 H 6.09 N 6.27
 (446.49) Gef. C 70.1 H 6.0 N 6.4 BASF-Analyse
 Molmasse: 456,439 (osmom. in CHCl₃)

Versuche 105-106 Umsetzung der Azaphosphole Ia und Ib mit C-Phenyl-N-phenyl-nitron. (92 und 96, anal. Daten Tab. 42)

Die Azaphosphole wurden in 40 ml (Ia) bzw. 10 ml Chloroform gelöst und C,N-Diphenylnitron mit geringem Überschuß zugegeben. Während 96 nach 8 Wochen aus der intensiv rotbraun verfärbten Reaktionslösung auskristallisierte, wurde die Reaktionslösung bei 92 nach 1 Woche eingeeengt und mit n-Pentan versetzt. Nach zweimaligem Umlösen aus CHCl₃/Pentan erhielt man auch hier farblose Kristalle.

92 Ansatz: 2.68 g Ia (7.0 mmol), 1.44 g C,N-Diphenylnitron (7.28 mmol) Ausbeute: 3.11 g (76.5% d.Th.);
Versuch 105 IR (Nuj.-Host.): 1732 (CO₂, Schulter), 1724 cm⁻¹ (CO₁); ¹H-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 2.04 (d, 3H, PCH₃, J_{PCH} = 13.0 Hz), δ = 2.24 (d, 3H, P-CH₃, J_{PCH} = 13.4 Hz), δ = 3.41 (s, 3H, OCH₃), δ = 3.76 (s, 3H, OCH₃), δ = 5.46 (d, 1H, C-H-4, J_{PNCH} = 17.5 Hz).

96 Ansatz: 3.75 g Ib (7.39 mmol), 1.50 g C,N-Diphenylnitron (7.6 mmol) Ausbeute: 2.30 g (44.2% d.Th.).
Versuch 106

Versuche 107-108 Umsetzung der Azaphosphole Ia und Ib mit C-Benzoyl-N-Phenyl-nitron (94 und 97, anal. Daten Tab. 42)

Äquimolare Mengen Azaphosphol und C-Benzoyl-N-phenyl-nitron wurden in 15-20 ml Methylenchlorid (Ia) bzw. Chloroform gelöst und nach 10 Minuten (bei Ia, 94) bzw. 4 Wochen (Ib, 97) die gelben Addukte durch Zugabe von n-Pentan zur Kristallisation gebracht und mehrfach aus CHCl₃/Pentan umgelöst.

94 Ansatz: 2.86 g Ia (7.47 mmol), 1.68 g Benzoylnitron (7.47 mmol); Ausbeute: 3.67 g (81% d.Th.),
Versuch 107 IR (Host.-KBr.): 1737, 1719 und 1709 cm^{-1} (CO).

97 Ansatz: 2.53 g Ib, 1.12 g Benzoylnitron (je 5.0
Versuch 108 mmol); Ausbeute: 1.20 g (32.7 % d.Th.).

Versuch 109 Umsetzung von C-Phenyl-N-methyl-nitron mit Dimethylazaphosphol Ia (Spektroskopischer Nachweis von 93)

Äquimolare Mengen (je 7.18 mmol) Azaphosphol und Nitron wurden in 10 ml CHCl_3 gelöst. ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren zeigten den Abschluß der Reaktion nach 6 Wochen (bei Raumtemperatur) an. Die Lösung war intensiv rotbraun verfärbt. Zugabe von n-Pentan führte jedoch nur zur Abscheidung rotbrauner Öle; ebenso wenig gelang die Isolierung von 93 mit CH_3CN und Benzol.

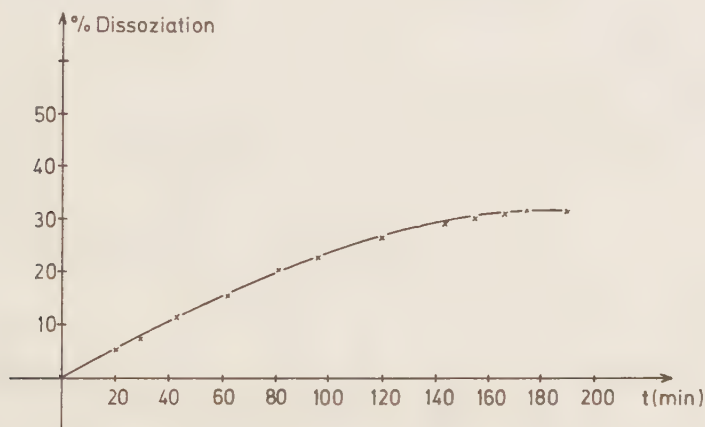
Versuche 110-111 Umsetzung von 3.4-Dihydroisochonolin-N-oxid mit den Azaphospholen Ia und Ib. (95 und 98, anal. Daten Tab. 42)

Die Azaphosphole wurden in 5 ml Chloroform gelöst und Dihydroisochinolin-N-oxid im Überschuß zugegeben. Nach 3 Wochen kristallisierte 98 (R=Ph) aus der Reaktionslösung aus, wurde in wenig CH_2Cl_2 gelöst und mit 100 ml n-Pentan erneut zur Kristallisation gebracht. Dabei entfärbte sich die Reaktionslösung völlig. Bei 95 (R=Me) wurde die gelbe Lösung nach 3 Tagen etwas eingengt und mit 80 ml Pentan versetzt. Unter völliger Entfärbung der Reaktionslösung kristallisierte 95 aus.

95 Ansatz: 3.0 g Ia (7.85 mmol), 1.47 g Dihydroisochinolin-N-oxid (10.0 mmol); Ausbeute: 3.79 g 95 (91.1% d.Th.); IR (KBr; Hostaflon): 1740 (CO^2), 1716 cm^{-1} (CO^+); ^1H -NMR: Lösungen von 95 in CDCl_3 sind unmittelbar nach dem Lösen der Substanz farblos und färben sich im Verlauf von 1 Stunde deutlich gelb. Zur Ermittlung von Gleichgewichtslage und Gleichgewichtseinstellung wurden die Flächen der P-Methylsignale von 95 ($\delta = 1.58$ und 2.16) und Ia ($\delta = 1.75$) ausgewertet. Einwaage: 134.1 mg 95 in 0.5 ml CDCl_3 , 0.50 m;

Temperatur (°C)	21.7	36.0	45.0	50.0	55.0
Dissoziation (%) (Azaphosphol Ia)	31.9	50.0	62.6	69.6	76.2

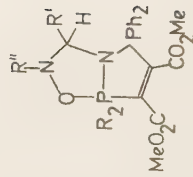
Bei 21.7°C wurde die Gleichgewichtseinstellung ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt. Die Ergebnisse sind im folgenden Diagramm aufgetragen:



98 Ansatz: 3.07 g Ib (6.05 mmol); 0.955 g Dihydro-
Versuch 111 isochinolin-N-oxid (6.5 mmol); Ausbeute: 3.84 g
 (97 % d.Th.).

Lösungen von 98 in CDCl_3 sind anfangs farblos, nach ca. 15 Stunden tiefgelb. Die ^1H -NMR-Spektren zeigen dann nur mehr die Signale der vollständig dissoziierten Reaktionspartner.

Tabelle 42 Analytische Daten der Nitron-
Cycloaddukte 92 und 94-98



Verbindung	R	R'	R''	Schmp. (°C)	Summenformel	Molmasse	Ber. Gef.	C	H	N	Farbe
<u>92</u>	Me	Ph	Ph	173-175	$C_{34}H_{33}N_2O_5P$	580.63	70.33 70.42	5.72 5.97	4.83 4.90		farblos
<u>94</u>	Me	PhCO	Ph	177-179	$C_{35}H_{33}N_2O_6P$	608.64	69.06 68.7	5.46 5.5	4.60 4.5		gelb
<u>95</u>	Me			122-124 (Zers.)	$C_3H_{31}N_2O_5P$	530.56	67.91 67.27	5.88 5.84	5.28 5.16		farblos
<u>96</u>	Ph	Ph	Ph	202 (Zers.)	$C_{44}H_{37}N_2O_6P$	704.77 gef. 699 osmom.	74.98 75.31	5.29 5.50	3.97 3.95		farblos
<u>97</u>	Ph	PhCO	Ph	231-233	$C_{45}H_{37}N_2O_6P$	732.78	73.75 73.40	5.08 5.15	3.82 3.64		gelb
<u>98</u>	Ph			134-136 (Zers. >117)	$C_4H_{34}N_2O_6P$	653.70	73.49 72.90	5.24 5.31	4.28 4.26		farblos

Versuch 112 Umsetzung von Dimethylazaphosphol Ia mit
Diphenylnitrilimin (99)

3.22 g Azaphosphol Ia (8.40 mmol) und 0.87 g NEt_3 wurden in 30 ml CH_2Cl_2 vorgelegt und eine Lösung von 1.99 g (8.65 mmol) Benz-phenylhydrazidchlorid in 10 ml CH_2Cl_2 bei 0-5°C zugetropft und 15 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung färbte sich schwach rötlich. Das Lösungsmittel wurde abgezogen, der Rückstand (Öl) mit 60 ml Benzol verrührt. Nach Abfritten des gebildeten Niederschlags (1.05 g $\text{HNEt}_3^+ \text{Cl}^-$, 91 % d.Th.) wurde die Lösung mit n-Pentan versetzt. Es bildete sich ein gelber, flockiger Niederschlag, der abgefrittet und aus CH_3CN umkristallisiert wurde. 3.95 g 99, (81.4 % d.Th.) leuchtend gelbe Kristalle vom Schmp. 199-201°C; IR (KBr-Host.): 1736 (CO^2), 1725 cm^{-1} (CO^1).

99 $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{N}_3\text{O}_4\text{P}$ Ber. C 70.69 H 5.58 N 7.27
(577.62) Gef. C 70.46 H 5.75 N 7.22

Molmasse: 577 (MS, 150°C, 70 eV, 100 %)

Versuch 113 Umsetzung von Diphenylazaphosphol Ib mit
Diphenylnitrilimin (100)

Analog Versuch 112 wurden 2.54 g Azaphosphol Ib (5.0 mmol) mit äquimolaren Mengen NEt_3 und Benzphenylhydrazidchlorid umgesetzt. Abgefrittet wurden 0.35 g $\text{HNEt}_3^+ \text{Cl}^-$ (51 % d.Th.) und die rotbraune Benzollösung mit n-Pentan versetzt. Zuerst fiel eine farblose Substanz aus, die aus CH_2Cl_2 /Pentan umgelöst wurde. Ein spektroskopischer Vergleich zeigte, daß es sich um das HCl-Addukt 89 handelt (vgl. Versuch 103). Abgefrittet wurden 0.85 g 89 (31.3 % d.Th. bezogen auf Ib). Bei weiterer Zugabe von Pentan kristallisierten 0.80 g (22.8 % d.Th.) des gelben Cycloaddukts 100, Schmp. 217-221°C (Zers.); MS (70 eV, 90°C): m/e = 701 (27%, M^+) 642 (4%, $\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{CH}_3$), 185 (100%, Ph_2P^+), 183 (32%, $(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{P}^+$).

100 $\text{C}_{44}\text{H}_{36}\text{N}_3\text{O}_4\text{P}$ Ber. C 75.30 H 5.17 N 5.98
(701.77) Gef. C 74.28 H 5.31 N 6.00

gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der gelbe Rückstand aus 500 ml (!) CH_3CN umkristallisiert. Man erhielt 1.75 g (56.8 % d.Th.) feine, gelbe Nadeln vom Schmp. 272-274°C.

Versuch 118 Umsetzung von Bis(dimethylamino)azaphosphol Ic mit Bromacetophenon. (105)

2.50 g Ic (5.66 mmol) wurden in 20 ml Chloroform gelöst, 1.14 g (5.72 mmol) Bromacetophenon zugesetzt und nach 30 Minuten zur orangeroten Lösung 0.606 g (6 mmol) NEt_3 zugegeben. Nach Abziehen des Lösungsmittels verblieb ein rotbraunes Öl, das mit Benzol gelöst wurde. Vom gebildeten Triethylammoniumbromid wurde abgetrennt (0.75 g = 73.5 % d.Th.) und die Lösung fast völlig eingeeengt. Das orangegelbe Öl kristallisierte nach einiger Zeit aus. Man erhielt gelbe Kristalle, die von mitgerissenem $\text{H}^+\text{NEt}_3 \text{ Br}^-$ auch nach mehrmaligem Umlösen nicht abgetrennt werden konnten. Bei Zugabe von n-Pentan zu Lösungen von 105 in CHCl_3 gelbrote Öle.

Versuch 119 Umsetzung von Dimethylazaphosphol Ia mit Chloraceton

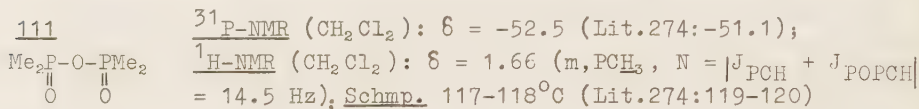
2.10 g (5.48 mmol) Ia und 0.51 g (5.51 mmol) frisch destilliertes Chloraceton wurden in 10 ml Chloroform gelöst. Die Lösung entfärbte sich deutlich, bei Erwärmen wieder intensive Gelbfärbung. (^{31}P -NMR: $\delta = +52.2$) Anschließend wurden 0.70 g NEt_3 (6.93 mmol) zugesetzt. Im Verlauf von 2 Stunden bereits starke Gelbfärbung, nach 6 Tagen orangegelb. (^{31}P : -66.5, +47.5, +52.2) Nach 9 Tagen fand man nur noch die ^{31}P -Signale bei $\delta = -66.5$ und $\delta = +47.5$.

Versuch 120 Umsetzung von Azaphosphol Ia mit Styroloxid

155 mg Azaphosphol (0.40 mmol) und 120 mg frisch dest. Styroloxid (1.00 mmol) wurden in 0.25 ml CHCl_3 gelöst. Nach 5 Wochen zeigte das ^{31}P -NMR-Spektrum nur noch ein Signal bei $\delta = +57.2$.

Versuch 121 Thermolyse von 108 in siedendem Anisol (151°C)

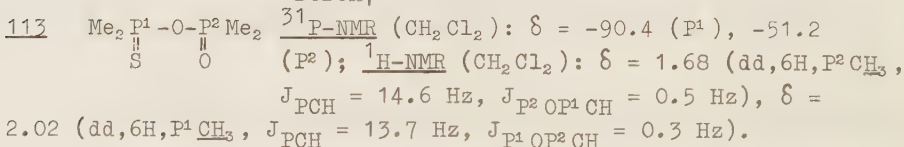
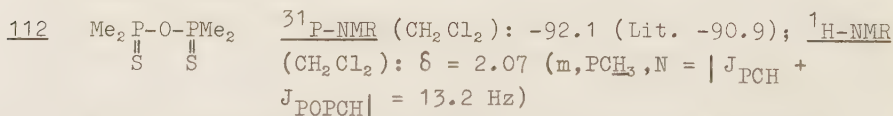
1.14 g 108 (5 mmol) wurden in 20 ml Anisol 20 Stunden zum Sieden erhitzt (H₂S-Entwicklung) und nach Entnahme einer Probe (¹H-NMR) weitere 20 Stunden. Die Produktverteilung blieb konstant. Zugabe von n-Pentan zur erkalteten, rosa gefärbten Lösung lieferte 230 mg eines farblosen Substanzgemischs, das durch HV-Sublimation getrennt wurde. Das Sublimat erwies sich als hydrolyseempfindliche Verbindung, die durch ¹H- und ³¹P-NMR-Vergleich mit unabhängig synthetisierten Proben als Dimethylphosphinsäureanhydrid identifiziert wurde.



Stehenlassen an der Luft überführte 111 quant. in Dimethylphosphinsäure: ¹H-NMR (CH₂Cl₂): δ = 1.45 (d, P(CH₃)₂, J_{PCH} = 14.4 Hz).

Der farblose Sublimationsrückstand ergab, aus CH₃CN umkristallisiert, farblose Plättchen, die als Diphenyloxadiazol identifiziert wurden; Schmp. 139-141°C (Lit. 140-141°C, Beilstein)

Das Filtrat (Anisol) wurde zur Trockne eingeeengt, mit CH₂Cl₂ aufgenommen und spektroskopiert. Neben 111 und Diphenyloxadiazol wurde spektroskopisch 112 und 113 nachgewiesen und durch spektrenvergleich gesichert.



Durch Waschen der zur Trockne eingeeengten Lösung (CH₂Cl₂) mit n-Pentan wurde 112 abgetrennt und ¹H-NMR-spektroskopisch neben Spuren Dimethylphosphinsäure und -thiophosphinsäure nachgewiesen.

Versuch 122 5.5.10.10-Tetramethyl-2.7-diphenyl[1.3.2.4]diazadiphospheto[2.1-b:4.3-b']bis[1.3.4.2λ⁵]oxadiazaphosphol 110. Umsetzung von 108 mit HgCl₂ und Triethylamin:

1.14 g 108 1.35 g HgCl₂ und 1.01 g Triethylamin (5.5 bzw. 10 mmol) wurden in 50 ml Benzol aufgeschlämmt und 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abtrennen des schwarzen Niederschlags (2.59 g, berechnet 1.37 g Triethylammoniumchlorid und 1.16 g HgS) und Eindampfen des Filtrats erhielt man 0.83 g 110 (88 % d.Th.) vom Schmp. 215-217°C (aus CH₃CN), die durch Spektrenvergleich mit authentischen Proben belegt wurden.

<u>110</u>	C ₁₈ H ₂₂ N ₄ O ₂ P ₂	Ber. C 55.66 H 5.71 N 14.42
	(388.3)	Gef. C 54.01 H 5.82 N 14.55

Versuch 123 Umsetzung von 108 mit Methyljodid und Ethyldiisopropylamin. (110)

Eine Aufschlammung von 1.14 g 108, 0.70 g Methyljodid und 0.64 g NC₂H₅(i-C₃H₇)₂ (je 5.0 mmol) in 50 ml Benzol wurde 12 Stunden zum Sieden erhitzt (Entwicklung von Methylmercaptan) der ausgefallene Niederschlag abgetrennt (1.81 g, lt. IR-Spektrum Gemisch aus 108 und HNC₂H₅(i-C₃H₇)₂J⁻) und das Filtrat zur Trockne eingedampft. 480 mg (50 % d.Th.) 110, IR- und ¹H-spektroskopisch identisch mit dem Präparat aus Versuch 122. Bei 50°C/12 h oder 20°C/3 Wochen war keine Reaktion festzustellen.

Versuch 124 Oxidation von 108 mit Jod. (Darstellung von 110)

1.59 g 108 und 0.70 g Triethylamin (je 7.0 mmol) wurden in 50 ml Benzol suspendiert und eine Lösung von 0.88 g J₂ (3.50 mmol) Benzol unter Rühren zugetropft. Die Jodlösung wurde augenblicklich entfärbt und ein flockiger Niederschlag gebildet. Die gelblich bis orange gefärbte Lösung wurde noch 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt, vom Niederschlag abgetrennt (1.37 g Triethylammoniumjodid = 86 % d.Th.) und das Filtrat zur Trockne eingengt. Der violett gefärbte, ölige Rückstand wurde bei schärferem Trocknen fest und gelb. Rohausbeute: 0.94 g (63.7 % d.Th. bezogen auf die maximal mögliche Ausbeute von 50%, da an eine Oxidation zum Disulfid gedacht war.) Spektroskopisch erwies sich der

Rückstand als Gemisch von unverbrauchtem 108 und dem Oxadiazaphosphol 110 (identisch mit den Präparaten aus Versuch 122-123), das jedoch auch nach wiederholtem Umkristallisieren aus CH_3CN nicht völlig vom entstandenen Schwefel getrennt werden konnte. Die Kristalle blieben schwach gelblich.

Versuch 125 Abiangreaktion mit Methylisocyanat (114)

Versuch 122 wurde unter Zugabe von 2 ml Methylisocyanat wiederholt. Der nach dem Eindampfen des Filtrats verbliebene Rückstand wurde in 5 ml Chloroform aufgenommen. Nach Zugabe von n-Pentan kristallisierten 0.54 g (43% d.Th.) 114 aus - farblose, hydrolyseempfindliche Kristalle vom Schmp. 169-171°C; IR (Nuj.-Host.): 1750 cm^{-1} (CO);

<u>114</u>	$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_2\text{P}$	Ber. C 52.59 H 5.61 N 16.72
	(251.2)	Gef. C 52.52 H 5.88 N 16.50

Bei Zugabe von äquimolaren Mengen Methylisocyanat beobachtet man im ^{31}P -NMR-Spektrum neben dem Signal von 114 ein Signal bei $\delta = +30.2$ (115). Weder 110 noch N-Benzoyl-N'-dimethylthiophosphinylhydrazin 108 reagierten unter gleichen Bedingungen (50 ml Benzol, Raumtemperatur) mit Methylisocyanat.

Versuch 126 Umsetzung von MeP(S)Cl_2 mit 2 Mol o-Aminophenol in siedendem Toluol (Darstellung von o-Aminophenol·HCl)

2.50 g MeP(S)Cl_2 (17.5 mmol) und 3.81 g o-Aminophenol (35.0 mmol) wurden 72 h in 50 ml Toluol auf 120°C erhitzt, wobei H_2S und HCl freigesetzt wurden. Der farblose, kristalline Bodenkörper wurde abgetrennt, getrocknet und aus Ethanol/Ether umgelöst. Die analytischen Daten entsprechen dem HCl-Addukt von o-Aminophenol:

$[\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}] \cdot \text{HCl}$	Ber. C 49.49 H 5.53 N 9.62
(145.5)	Gef. C 49.03 H 5.64 N 9.83

120 Ansatz: 4.22 g PhP(S)Cl_2 (20 mmol), 4.92 g 2-Amino-4-methylphenol (40 mmol); Ausbeute: 4.57 g (65 % d.Th.)

Beim Eindampfen der Reaktionslösung (Anisol) blieb ein öliger Rückstand, der bei Überschichten mit Pentan erstarrte, in heißem CCl_4 gelöst und nach dem Erkalten mit Pentan versetzt wurde. Nach 3-tägigem Stehenlassen erhielt man große, farblose Prismen.

121 Ansatz: 2.11 g Ph P(S)Cl_2 (10 mmol), 3.08 g 2-Amino-4-nitrophenol (20 mmol).

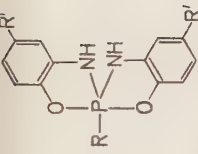
Die grünlichbraune Reaktionslösung wurde von einem ebenso gefärbten Bodenkörper dekantiert, eingeeengt und der gelbe, ölige Rückstand durch Überschichten mit Pentan zur Kristallisation gebracht. Durch Lösen in heißem CCl_4 erhielt man 0.25 g gelbe Kristalle vom Schmp. 154-156°C. Nach längerem Stehen bildete sich ein gelber, flockiger Niederschlag, der in Aceton gelöst wurde. Zugabe von n-Pentan und langsames Eindampfen der Lösung lieferte große, gelbe Kristalle, die Aceton einschließen (IR: $\nu_{\text{CO}} = 1700 \text{ cm}^{-1}$) und an der Luft sehr rasch verwittern. Das Lösungsmittel wurde jedoch auch bei mehrtägigem Trocknen am HV/20°C nicht abgegeben.

Versuche 133-134 Umsetzung von Ethyl- und Anisylperthiophosphonsäureanhydrid mit o-Aminophenol. (122 und 123)

10 mmol der Perthiophosphonsäureanhydride wurden mit 40 mmol o-Aminophenol in 60 ml Anisol 20 h zum Sieden erhitzt. Die Entwicklung von H_2S begann bereits bei einer Badtemperatur von 135°C. Die gelbliche (bei 122) bzw. farblose Reaktionslösung wurde stark eingeeengt. 122 erhielt man als farblose Nadeln durch Überschichten der öligen Lösung mit Pentan, während 123 bereits beim Einengen ausfiel und aus CCl_4 umkristallisiert wurde (farblose Nadeln). 123 in CH_3CN und Benzol gut, in Anisol mäßig, in CCl_4 , CHCl_3 und CH_2Cl_2 nur in der Hitze löslich, in n-Hexan nahezu unlöslich.

Tabelle 43

Analytische Daten der 2.2'-Spirobi-benzo[d]

[1.3.2λ⁵]oxazaphosphole 116-120 und 122-123

Verbin- dung	R	R'	Ausbeu- te (%)	Schmp. (°C)	Reaktions- zeit (Stunden)	Summenformel	Mol- masse	Ber. Gef.	C	H	N
<u>116</u>	Me	H	71	164	72	C ₁₃ H ₁₃ N ₂ O ₂ P	260.2	59.99 60.43	5.03 5.12	10.76 10.72	
<u>117</u>	Me	Me	73	145-147	18	C ₁₆ H ₁₇ N ₂ O ₂ P	288.2	62.49 62.34	5.94 5.93	9.71 10.01	
<u>118</u>	Me	NO ₂	50	181-184	3.5	C ₁₃ H ₁₁ N ₄ O ₆ P	350.2	44.58 43.38	3.16 3.47	15.99 14.88	
<u>119</u>	Ph	H	55	191-194	57	C ₁₈ H ₁₆ N ₂ O ₂ P	322.3	67.50 66.04	4.09 4.45	8.74 8.72	
<u>120</u>	Ph	Me	65	174-176	40	C ₂₀ H ₁₉ N ₂ O ₂ P	350.3	68.56 67.8	5.46 5.42	7.99 8.08	
<u>122</u>	C ₆ H ₄ OMe	H	40	178-180	20	C ₁₉ H ₁₇ N ₂ O ₃ P	352.3	64.77 64.4	4.86 4.8	7.95 8.0	
<u>123</u>	Et	H	87	128-130	20	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₂ P	274.2	61.31 59.45	5.51 5.73	10.21 10.17	

Versuche 135-136 Umsetzung von Anisylperthiophosphonsäureanhydrid mit Brenzkatechin im Molverhältnis 1:4 oder 1:2. (124)

Eine Aufschlämmung von 4.04 g (10 mmol) Anisylperthiophosphonsäureanhydrid und 4.40 g (40 mmol) Brenzkatechin in 50 ml Anisol wurde 3 Tage zum Sieden erhitzt, bis die bereits vor dem Siedepunkt einsetzende H_2S -Entwicklung beendet war. Die klare, farblose Lösung wurde eingeengt (ca. 10 ml) und mit n-Pentan versetzt. Man erhielt große farblose Kristalle, deren Uneinheitlichkeit aus dem unscharfen Schmp. ($74-85^{\circ}C$) sowie dem ^1H -NMR-Spektrum hervorging. Durch Sublimation bei $75-80^{\circ}C/10^{-2}$ Torr wurde nicht umgesetztes Brenzkatechin abgetrennt und 124 erhalten, das mit einem im Molverhältnis 1:2 dargestellten Präparat identisch war. Dazu wurden 8.08 g (20 mmol) Anhydrid und 4.40 g Brenzkatechin (40 mmol) wie oben beschrieben umgesetzt. Man erhielt 5.4 g (97 % d.Th.) große, farblose Kristalle vom Schmp. $90-91^{\circ}C$.

<u>124</u>	$C_{13}H_{11}O_3PS$	Ber. C 56.11 H 3.98
	(278.2)	Gef. C 55.83 H 4.16
		Molmasse: 283 (osmom. in $CHCl_3$)

Versuch 137 Umsetzung von 124 mit Brenzkatechin, $HgCl_2$ und Triethylamin (125)

2.31 g 124 (8.3 mmol) wurden in 80 ml Benzol gelöst, 0.91 g Brenzkatechin (8.3 mmol), 1.67 g Triethylamin (16.6 mmol) und zuletzt 2.25 g $HgCl_2$ (8.3 mmol) zugegeben. Die Mischung färbte sich augenblicklich gelb, nach 5 Minuten dunkelbraun und nach 15 Minuten tiefschwarz. Nach Rühren über Nacht wurde der schwarze Niederschlag abgetrennt (4.27 g; berechnet 1.93 g HgS und 2.27 g Triethylammoniumchlorid), die Reaktionslösung zur Trockne eingedampft, der farblose Rückstand in wenig $CHCl_3$ eben gelöst und mit n-Pentan versetzt. Man erhielt 2.45 g (83.6 % d.Th.) farblose Nadeln vom Schmp. $168-170^{\circ}C$; ^{31}P -NMR ($CHCl_3$): +10.2; ^1H -NMR ($CHCl_3$): $\delta = 3.65$ (s, 3H, $C_6H_4OCH_3$)

<u>125</u>	$C_{19}H_{15}O_5P$	Ber. C 64.41 H 4.26
	(354.3)	Gef. C 64.22 H 4.32

Versuch 138 Umsetzung von PSCl_3 mit 2-Amino-4-methylphenol im Molverhältnis 1:3. (126)

3.38 g PSCl_3 (20 mmol) und 7.38 g (60 mmol) 2-Amino-4-methylphenol wurden in 60 ml Anisol zum Sieden erhitzt. Bei einer Badtemperatur von 120°V fiel ein farbloser Feststoff aus (HCl -Addukt von 2-Amino-4-methylphenol), der nach 5-stündigem Rückflußkochen unter HCl - und H_2S -Entwicklung wieder in Lösung ging. Am Kühler sublimierte Nadeln (identisch mit dem ausgefallenen Feststoff) wurden mit Anisol abgespült. Nach Beendigung der Gasentwicklung (22 h) wurde die braune Reaktionslösung stark eingeeengt, der ausgefallene Niederschlag abgefrittet (5.3 g = 67 % d.Th.) und portionsweise aus CCl_4 oder CH_2Cl_2 /Pentan umkristallisiert. Man erhielt farblose Nadeln vom Schmp. $210-213^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (CH_2Cl_2): $\delta = 2.09$ (d, 3H, $\text{OC}_6\text{H}_3\text{-p-CH}_3$, $J_{\text{PH}} = 1.8$ Hz), $\delta = 2.21$ (s, 6H, CH_3); das NH-Signal ist stark lösungsmittelabhängig: $\delta = 5.67$ (CDCl_3 , d, $J_{\text{PNH}} = 21$ Hz), $\delta = 7.24$ (Aceton, d, $J_{\text{PNH}} = 21$ Hz); IR (KBr): 3435 (NH), 3355 (NH, Schulter, 3185 cm^{-1} (breit, ν_{NH_2}). 126 ist luftempfindlich (Braunfärbung), in Aceton gut, in CH_2Cl_2 , CHCl_3 , Anisol, Nitrobenzol in der Hitze löslich.

<u>126</u>	$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_3\text{O}_3\text{P}$	Ber. C 63.79 H 5.60 N 10.62
	(395.4)	Gef. C 63.5 H 5.4 N 10.4

Versuch 139 Umsetzung von PSCl_3 mit o-Aminophenol und 4-Methylphenol im Molverhältnis 1:2:1 (Darstellung von 127a)

Analog zu Versuch 138 wurden 1.69 g PSCl_3 (10 mmol), 2.18 g o-Aminophenol (20 mmol) und 1.08 g 4-Methylphenol (10 mmol) in siedendem Anisol zur Reaktion gebracht. Da nach 24 h Rückflußkochen noch $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch 4-Methylphenol nachweisbar war, wurden Proben nach 45 h und 87 h entnommen, ohne daß sich die Produktverteilung (127:127a $\approx 50:50$) geändert hätte. Durch Zugabe von n-Pentan zur stark eingeeengten, öligen Reaktionslösung erhielt man 1.85 g eines farblosen Substanzgemischs von 127 und 127a. Durch sechsmalige Sublimation (200°C Bad/ 10^{-2} Torr) wurde 127a abgetrennt. Auf rosa Untergrund sublimierten farblose, lichtempfindliche (rosa- bis braungefärbt) Nadeln zum Schmp. $218-220^\circ\text{C}$; IR (KBr): 3455 und 3418 cm^{-1} (NH); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

$\delta = 2.23$ (d, 3H, $\text{OC}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$ -p, $^7J_{\text{PH}} = 1.5$ Hz), $\delta = 5.49$ (d, 2H, NH, $J_{\text{PNH}} = 21$ Hz); $^{31}\text{P-NMR}$ (Anisol): $\delta = +41.6$. 127 wurde nur spektroskopisch nachgewiesen ($^1\text{H-NMR}$ CDCl_3 : $\delta = 3.58$ (s, breit, NH_2); $^{31}\text{P-NMR}$ (Anisol): $\delta = +43.0$).

127a $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_3\text{P}$ Ber. C 64.77 H 4.86 N 7.95
(352.3) Gef. C 64.4 H 4.7 N 7.8

Versuch 140 Umsetzung von PSCl_3 mit 2-Amino-4-methylphenol im Molverhältnis 1:1.5

6.73 g PSCl_3 (40 mmol) und 7.38 g (60 mmol) 4-Methylphenol wurden in 40 ml Benzol vorgelegt und unter Eiskühlung 12.12 g Triethylamin (120 mmol), gelöst in 10 ml Benzol, langsam zugetropft. Nach Rühren über Nacht wurde vom ausgefallenen Triethylammoniumchlorid abgefrittet (15.36 g, 93% d.Th.), die Lösung stark eingengt und ein $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum aufgenommen ($\delta = -74.2$, $\delta = -70.5$). Überschichten der Lösung mit viel n-Pentan lieferte eine nahezu farblose Substanz mit den gleichen $^{31}\text{P-NMR}$ -Signalen, die jedoch auch durch mehrfaches Umlösen nicht völlig rein isoliert wurde.

Versuch 141 Umsetzung von PSCl_3 und 2-Amino-4-methylphenol im Molverhältnis 1:2 (129a und 129b)

Analog zu Versuch 138 wurden 6.76 g PSCl_3 (40 mmol) und 9.84 g 2-Amino-4-methylphenol (80 mmol) in Anisol 24 h zum Sieden erhitzt, bis die H_2S - und HCl -Entwicklung stark nachgelassen hatte. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und der zähe, ölige Rückstand ($^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren des öligen Rückstands zeigen neben den Signalen von 129a und 129b ein Signal bei $\delta = +41.2$, das 126 zugerechnet wird.) mehrfach mit 400 ml Heptan heiß extrahiert. Beim Abkühlen kristallisierten 129a und 129b aus Ausbeute: 6.30 g (54.4% d.Th.); farblose Kristalle vom Schmp. 217-230 (Zers.)

129a $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_4\text{P}_2\text{S}$ Ber. C 58.12 H 4.87 N 9.68
129b (578.5) Gef. C 58.29 H 5.11 N 9.13

Versuch 142 Umsetzung von P_4S_{10} mit 2-Amino-4-methylphenol

4.44g P_4S_{10} (10 mmol) und 9.84 g 2-Amino-4-methylphenol (80 mmol) wurden in 50 ml Anisol 4 1/2 h zum Sieden erhitzt. Unter kräftiger H_2S -Entwicklung erhielt man eine klare Lösung, die stark eingeeengt wurde. (^{31}P -NMR-Spektrum identisch mit Versuch 141). Der ölige Rückstand lieferte bei wiederholter Extraktion mit Heptan 10.5 g farblose bis blaßgelbe Kristalle, die mit 129a und 129b aus Versuch 141 analytisch und spektroskopisch übereinstimmen.

Versuch 143 Umsetzung von $PSCl_3$ mit 2 -Amino-4-methylphenol im Molverhältniss 1:2.5.

Die Umsetzung wurde analog zu Versuch 138 bzw. 141 in siedendem Anisol durchgeführt und die eingeeengte Reaktionslösung ebenso spektroskopiert wie ein schwach gelblicher Niederschlag, der abgefrittet und getrocknet wurde. Beide Fraktionen zeigen gleiche ^{31}P -Signale: $\delta = +41.2, +39.0, +47.1$ im Verhältnis 1:1:1. Eine Isolierung von 130 durch fraktioniertes Umlösen aus $CHCl_3$ /Pentan gelang nicht. Ansatz: 0.507 g $PSCl_3$ (3 mmol), 1.10 g (7.5 mmol) 2-Amino-4-methylphenol.

Versuch 144 Umsetzung von 129a und 129b mit 2-Amino-4-methylphenol. (126)

2.89 g 129a/129b (5 mmol) und 1.23 g (10 mmol) 2-Amino-4-methylphenol wurden in 30 ml Anisol 4 Tage bis zur Beendigung der H_2S -Entwicklung zum Sieden erhitzt. Aus der eingeeengten Lösung erhielt man 3.1 g (78.4% d.Th.) einer farblosen Substanz, die mit Pentan gewaschen und analog Versuch 138 aus CCl_4 umkristallisiert wurde. Die farblosen Kristalle sind mit 126 aus Versuch 138 IR- und NMR-spektroskopisch identisch.

Versuch 145 Umsetzung von $PSCl_3$ mit Brenzkatechin und Triethylamin im Molverhältnis 1:1:2. (131)

11.0 g Brenzkatechin (100 mmol) und 20.2 g Triethylamin (200 mmol) wurden in 100 ml Et_2O vorgelegt und innerhalb 1 Stunde eine Lösung von 16.9 g $PSCl_3$ (100 mmol) in 40 ml Ether zugetropft. Sofort fiel ein farbloser Niederschlag aus, die Lösung erwärmte

sich stark (Kühlung mit Eiswasserbad) und entwickelte H_2S . Nach 24 h Rühren wurde der Niederschlag abgefrittet und Triethylammoniumchlorid durch Digerieren mit H_2O ausgewaschen. Der Rückstand wurde getrocknet, in 100 ml Benzol aufgeschlämmt, zum Sieden erhitzt, bis kein H_2S mehr freigesetzt wurde, heiß filtriert und die ungelöste, farblose Substanz (11.2 g = 73.5% l.Th. bezogen auf 100 mmol eingesetztes Brenzkatechin) aus wenig DMSO umkristallisiert. Man erhielt farblose Kristalle vom Schmp. $315\text{--}323^\circ\text{C}$, IR (KBr): 3160 cm^{-1} (breit, NH^+), $^{31}\text{P-NMR}$ (DMSO): $\delta = +83.3$

<u>131</u>	$\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{NO}_6\text{P}$	Ber. C 63.01 H 6.16 N 3.06
	(457.4)	Gef. C 63.42 H 6.34 N 3.16

Versuch 146 Umsetzung von 133 mit Pyridin 1:2.Dipyridin-bis(brenzkatechyl)phosphonium-tris(brenzkatechyl)phosphat 157

6.02 g 133 (10 mmol) und 10 ml Pyridin bilden eine gelbe Lösung, die in wenigen Minuten zu einem Kuchen farbloser Kristalle erstarrt. Ausbeute 6.96 g 157 (91% d.Th.). 157 kann aus 90°C heißem Pyridin umkristallisiert und mit Benzol pyridinfrei gewaschen werden. Die farblosen Kristalle zersetzen sich beim Erhitzen $>100^\circ\text{C}$.

<u>157</u>	$\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{P}_2$	Ber. C 63.16 H 3.97 N 3.68 P 8.14
	(760.6)	Gef. C 62.70 H 4.01 N 3.97 P 8.4

Versuch 147 Umsetzung von P_4S_{10} mit Brenzkatechin im Mol-verhältnis 1:10. (133)

2.22 g P_4S_{10} (5.0 mmol) und 5.50 g (50.0 mmol) Brenzkatechin wurden in 30 ml Anisol zum Sieden erhitzt. Zuerst gelbliche Lösung und starke H_2S -Entwicklung. Nach 4 Tagen wurde eine Probe spektroskopiert: $^{31}\text{P-NMR}$ (Anisol): $\delta = -111.3, -72.6$ und -71.1 (Verhältnis 2:2:1) Nach weiteren 20 h wurde das Tieffeldsignal nicht mehr beobachtet: $^{31}\text{P-NMR}$ (Anisol): $\delta = -73.6, -69.1$ und $+29.4$. Der Versuch wurde nach Beendigung der H_2S -Entwicklung abgebrochen (14 Tage), mit Pentan überschichtet und ungelöste Bestandteile abgefrittet. Aus der klaren Lösung bildeten sich 5.4 g (90% d.Th.) farblose Kristalle, die aus wenig Anisol um-

(2.68 g Rohprodukt; berechnet werden nur 2.28 g 131.) Die farblosen Kristalle sind mit Verbindung 131 aus Versuch 145 identisch. Nach Einengen der klaren Mutterlauge und Übersichten des farblosen Öls mit Pentan erhielt man 1.30 g (berechnet 1.77 g) farblose, hydrolyseempfindliche Nadeln vom Schmp. 98-100°C, die sich am Licht rosa verfärben (bzw. Luftsauerstoff) und in CHCl_3 gut löslich sind; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.17$ (d, 3H, $\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$, $^7\text{J}_{\text{PH}} - 1.65$ Hz); $^{31}\text{P-NMR}$ (CH_2Cl_2): $\delta = +30.0$

134 $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{P}$ Ber. C 64.41 H 4.26
 (354.3) Gef. C 64.22 H 4.34

Versuch 151 Unabhängige Synthese von 134

2.0 g 2-Chlor-2.2'-spirobi-benzodioxaphosphol XVIII (7.07 mmol) wurden in 30 ml Chloroform gelöst und 0.76 g 4-Methylphenol (7.07 mmol) zugegeben. Die sofort einsetzende HCl-Entwicklung wurde durch kurzes Rückflußkochen vervollständigt (45 Minuten), die Lösung stark eingeeengt und mit n-Pentan versetzt. Man erhielt 2.10 g (84 % d.Th.) farblose Nadeln, die mit Verbindung 134 aus Versuch 150 ^{31}P - und ^1H -spektroskopisch identisch sind.

Versuch 152 Umsetzung von 133 mit 4-Methylphenol und Triethylamin im Molverhältnis 1:2:2 (135)

Die Umsetzung wurde analog zu Versuch 150 durchgeführt (2.40 g 133 = 4 mmol; 0.86 g 4-Methylphenol und 0.80 g NEt_3 (je 8 mmol)), der gebildete Niederschlag von 131 abgefrittet und die eingeeengte Reaktionslösung vermessen: $^{31}\text{P-NMR}$ (CH_2Cl_2): $\delta = +107.0$ (Lit. +107, Zuordnung 135); $\delta = +37.9$ (?);

Versuch 153 Umsetzung von 133 mit Brenzkatechin und 4-Methylpyridin im Molverhältnis 1:1:2 (132)

2.1 g 133 (3.49 mmol), 0.38 g Brenzkatechin (3.49 mmol) und 0.64 g Picolin (6.98 mmol) wurden in 20 ml Methylenchlorid gerührt, wobei 133 allmählich in Lösung ging. Durch Zugabe von n-Pentan erhielt man 2.80 g (89.4 % d.Th.) lange, farblose Nadeln vom Schmp. 152°C (Zers. ab 118°C), die sich in CH_2Cl_2 und DMF gut, in CHCl_3 in der Hitze lösen. IR (KBr): 3240 und 3150 cm^{-1} (NH); $^{31}\text{P-NMR}$ (CH_2Cl_2): $\delta = 84.6$; $^1\text{H-NMR}$ (DMF-d^7): $\delta = 2.48$ (s, 3H,

$\text{HNC}_5\text{H}_4\text{-p-CH}_3$). Die Kristalle enthalten 0.5 mol Methylenchlorid, das im Vakuum ($60^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr) nicht abgegeben wird.

132 $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{NO}_6\text{P}$ Ber. C 64.14 H 4.48 N 3.11
 (449.4)

$[C_{24}H_{20}NO_6P] \cdot 0.5 CH_2Cl_2$ Ber. C 59.82 H 4.30 N 2.84
Gef. C 59.6 H 4.3 N 2.7

Versuche 154-155 Bis(pyridin)-bis(brenzkatechyl)-phosphoniumchlorid 138 und Bis(4-methylpyridin)-bis(brenzkatechyl)-phosphoniumchlorid 139

2.83 g XVIII (10 mmol), gelöst in 6 ml CHCl_3 , wurden unter Kühlung mit 25 ml Pyridin versetzt. Die zunächst klare Lösung erstarrte zu einem Kristallkuchen; Ausbeute 4.10 g (93 % d.Th.). 138 wurde durch Lösen in pyridinhaltigem CHCl_3 und Kühlen auf 0°C umkristallisiert. Die erhaltenen klaren Prismen enthalten CHCl_3 und verwittern im HV, Schmp. 125°C (Zers.)

<u>138</u>	$[\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}]\text{Cl}$	Ber. C 59.94 H 4.11 N 6.35
Versuch 154	(440.8)	Gef. C 59.57 H 4.17 N 6.24

Die Isolierung von 139 erfolgte völlig analog zum vorstehenden Versuch. Die isolierten, farblosen Kristalle sind so hygroskopisch, daß keine befriedigenden Analysenwerte erhalten werden konnten. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.56$ (s, 6H, $\text{NC}_5\text{H}_4\text{CH}_3$), 7.01 (m, 8H, C_6H_4), 7.53 und 8.66 ([AB]₂-Signal, 3- bzw. 2- NC_5H_4)

Versuch 156 Gleichgewichtsmessungen

Das Spirophosphoran XVIII wurde im NMR-Rohr in 2 ml CHCl_3 gelöst und in verschiedenen Meßreihen mit steigenden Mengen Pyridin versetzt. 3 Meßreihen sind in die folgende Wertetabelle aufgenommen:

Meßreihe 1: 327.9 mg XVIII (1.16 mmol) in 2 ml CHCl_3 ; 0.58 molar
 Meßreihe 2: 313.8 mg XVIII (1.11 mmol) in 2 ml CHCl_3 ; 0.55 molar
 Meßreihe 3: 447.4 mg XVIII (1.58 mmol) in 2 ml CHCl_3 ; 0.79 molar

Σ Pyridinzugabe						Pyridin/XVIII			^{63}P		
(mg)			(mmol)								
1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
7.3	8.2	6.8	0.09	0.10	0.08	0.08	0.09	0.05	13.4	14.0	10.9
12.3	13.2	8.9	0.15	0.16	0.11	0.14	0.14	0.07	17.7	17.4	11.8
17.9	18.9	16.3	0.22	0.23	0.20	0.20	0.21	0.13	21.7	21.1	16.2
20.0	23.8	27.5	0.25	0.30	0.34	0.22	0.26	0.22	23.0	24.3	22.0
25.2	32.6	38.3	0.31	0.41	0.48	0.28	0.36	0.30	26.6	29.4	26.5
31.9	38.3	48.0	0.40	0.48	0.60	0.36	0.42	0.38	31.4	33.2	31.3
40.3	47.1	58.0	0.51	0.59	0.73	0.45	0.51	0.46	36.4	37.6	35.5
47.4	54.1	67.8	0.59	0.68	0.85	0.54	0.59	0.54	40.3	40.2	40.2
53.6	62.1	79.3	0.67	0.78	1.00	0.61	0.68	0.63	44.4	44.4	45.1
61.1	80.5	108.3	0.77	1.02	1.37	0.69	0.88	0.86	53.6	54.5	56.3
78.9	98.2	129.1	0.99	1.24	1.63	0.89	1.07	1.03	62.2	62.2	68.9
97.4	116.3	147.4	1.23	1.47	1.86	1.11	1.27	1.18	69.0	70.0	72.5
114.7	136.2	165.1	1.45	1.73	2.08	1.30	1.49	1.32	75.9	78.3	76.0
140.7	165.7	184.0	1.78	2.10	2.32	1.60	1.80	1.47	80.0	82.0	78.5
176.9	198.7	202.8	2.24	2.51	2.56	2.02	2.16	1.62	84.3	83.6	81.8
211.3	233.2	221.6	2.69	2.85	2.80	2.42	2.46	1.77	84.3	84.0	82.2
250.8		240.3	3.26		3.04	2.94		1.92	85.0		83.5
		259.4			3.28			2.07			83.2
		279.7			3.53			2.23			83.9
		298.9			3.78			2.39			83.9
		319.0			4.03			2.55			84.0

Aus der relativen Intensität der Signale von 138 und 136 $\rightleftharpoons$ XVIII und der Verschiebung des Signals bei tieferem Feld wurde die Gleichgewichtszusammensetzung berechnet.

Pyridin/XVIII	XVIII (%)	<u>136</u> (%)	<u>138</u> (%)
0	100	0	0
0.1	91.7	6.5	1.7
0.2	83.1	13.7	3.1
0.3	74.2	21.7	4.1
0.4	66.4	27.4	6.3
0.5	58.0	33.8	8.1
0.6	50.0	39.9	10.0
0.7	42.2	45.6	12.2
0.8	35.1	49.6	15.2
0.9	28.6	52.8	18.6
1.0	22.5	54.8	22.6
1.1	17.1	56.5	26.4
1.2	12.3	56.5	31.2
1.3	9.4	52.5	38.1
1.4	6.7	48.2	45.1
1.5	4.6	43.7	51.7
1.6	3.1	37.8	59.1
1.7	1.8	32.1	66.0
1.8	1.1	26.2	72.6
1.9	0.6	20.2	79.2
2.0	0.3	15.0	84.7
2.1	0.2	10.6	89.2
2.2	0.09	7.8	92.1
2.3		6.8	93.1
2.4		6.8	93.1
2.5		6.8	93.1

Versuch 157 Verdünnung

247 mg XVIII (0.87 mmol) wurden im NMR-Rohr in 1.711 g CHCl_3 gelöst, 116 mg Pyridin (1.46 mmol) zugegeben und ^{31}P -NMR-Spektren bei zunehmender Verdünnung der Lösung aufgenommen. Neben dem Signal bei $\delta = +100$ findet man das Signal für 136 $\rightleftharpoons$ XVIII, das sich bei abnehmender Konzentration zu tieferem Feld verschiebt.

Σ Zugabe CHCl_3 (mg)	Σ Zugabe CHCl_3 (Gew.%)	$\delta^{31}\text{P}$
0	0	+80.2
338	19.8	+79.3
940	55.0	+78.7
1535	89.5	+76.3

Versuch 158 2,2'-Bipyridin-bis(brenzkatechyl)-phosphoniumchlorid 140

2.83 g XVIII und 1.56 g Bipyridin (je 10 mmol) in 30 ml CHCl_3 wurden 2 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Aus der erkalteten gelben Lösung kristallisierten auf Zugabe von etwas n-Pentan 3.50 g (80%) leuchtend gelbes 140, das aus viel CHCl_3 umkristallisiert werden kann. Schmp. 164-166°C. Die Kristalle enthalten, nach Lösen in CH_3OD ^1H -NMR-spektroskopisch aufzeigbar, 0.5 mol CHCl_3 , das auch bei 60°C i.HV nicht abgegeben wird ^{31}P -NMR: $\delta = +93.5$ (CHCl_3); +96.0 (H_2O).

140 [$\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}$] $\text{Cl} \cdot 0.5 \text{CHCl}_3$ Ber. C 54.21 H 3.33 N 5.62 Cl 17.78 (498.5; lösungsmittelfrei Gef. C 53.91 H 3.36 N 5.60 Cl 18.20 438.8)

Versuch 159 Hexafluorophosphat 141

1.75 g 140 in 30 ml H_2O und 0.85 g NH_4PF_6 (je 4 mmol) in 5 ml H_2O werden zusammengegeben. Es entsteht ein gelber Niederschlag (1.80 g, 82% d.Th.), der abgetrennt und aus viel Methanol umkristallisiert, 141 in feinen, gelben Nadeln vom Schmp. 215-217°C lieferte. ^{31}P -NMR (DMF): $\delta = +94.3$; +143.8 (Seplett, $J_{\text{PF}} = 122 \text{ Hz}$)

141 [$\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}$] F_6P Ber. C 48.18 H 2.94 N 5.10 (548.3) Gef. C 48.58 H 3.24 N 4.99

Versuch 160 Hexachloroantimonat 142

Die Lösungen von 1.31 g 140 (3 mmol) und 1.20 g (3.3 mmol) $[\text{CH}_3\text{NH}_3][\text{SbCl}_6]$ in je 3 ml Methanol wurden langsam vereinigt. Aus der klaren Lösung kristallisierte 142 zunächst in feinen gelben Nadeln, die sich bei längerem Stehen in derbere, goldgelbe Kristalle einer in Methanol schwerer löslichen Modifikation umwandelten. Ausbeute: 1.50 g 142 (69% d.Th.); Schmp. 188-190°C; $^{31}\text{P-NMR}$ (DMF): $\delta = +94.7$; IR: 335 cm^{-1} (SbCl_6^-)

142 $[\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}][\text{SbCl}_6]$ Ber. C 35.81 H 2.18 N 3.79
(737.8) Gef. C 35.59 H 2.03 N 3.78

Versuch 161 Trijodomercurat 143

0.95 g 140 (2.2 mmol) in 4 ml Methanol und eine Lösung von 1.04 g HgJ_2 und 0.38 g KJ (je 2.3 mmol) in 2 ml Methanol wurden vereinigt und der sofort entstandene gelbe Niederschlag von 143 abgesaugt und aus CH_3CN umkristallisiert. 1.20 g (69% d.Th.) orangefarbene Kristalle, die sich bei 240°C zersetzen. $^{31}\text{P-NMR}$ (DMF): $\delta = +94.8$

143 $[\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}][\text{HgJ}_3]$ Ber. C 32.86 H 2.00 N 3.48
(804.1) Gef. C 32.51 H 1.94 N 3.53

Versuch 162 Tetraphenylborat 144

Beim Zusammengeben von 1.0 g 140 (2.3 mmol) in 1 ml Methanol und 0.85 g (2.5 mmol) $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ in 2 ml Methanol entstand ein gelber Niederschlag, der aus wenig Anisol umkristallisiert, 1.30 g (75% d.Th.) rotbraune Kristalle 144, lieferte, die sich bei 120°C zersetzen. $^{31}\text{P-NMR}$ (Anisol): $\delta = +95.5$

144 $[\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}][\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{B}]$ Ber. C 76.46 H 5.04 N 3.87
(722.6) Gef. C 77.08 H 5.24 N 3.69

Versuch 163 Tris(brenzkatechyl)-phosphat 145

2.10 g 140 in 2 ml Methanol und 2.16 g 4-Methylpyridinium-tris(brenzkatechyl)-phosphat 132 (je 4.8 mmol) in 2 ml Methanol wurden zusammengegeben. Im Verlauf einiger Stunden kristallisierte 145 in gelben Nadeln vom Schmp. 229-231°C. Ausbeute 0.73 g (20% d.Th.); $^{31}\text{P-NMR}$ (DMSO): $\delta = +83.4$ und $+95.3$ (intensitätsgleich,

vgl. Abb.23)

145 $[C_{22}H_{16}N_2O_4P]C_{18}H_{12}O_6P$ Ber. C 63.32 H 3.72 N 3.69
(758.6) Gef. C 63.15 H 3.64 N 3.61

Versuch 164 Triazaphosphorin 146

Zu einer Lösung von 2.96 g XVIII in 30 ml $CHCl_3$ wurde innerhalb 1 1/2 Stunden bei -10 bis $-5^\circ C$ eine Lösung von 1.79 g Dipyridylamin (je 10.46 mmol) in 10 ml $CHCl_3$ zugetropft (Gelbfärbung vermeiden) und über Nacht gerührt, wobei sich die Lösung allmählich auf Raumtemperatur erwärmte. Die blaßgelbe Lösung wurde langsam mit n-Pentan versetzt, bis farblose Nadeln auskristallisierten, die noch einmal aus $CHCl_3$ /Pentan umgelöst wurden.

Ausbeute: 4.2 g 146 (88.7% d.Th.) vom Schmp. $138-148^\circ C$. (Zers.)

IR (KBr.): 2615 cm^{-1} (breit, $NH^+ \cdots Cl^-$), 1656 cm^{-1} ($C=N$);

^{31}P -NMR ($CHCl_3$): $\delta = +112.6$; wurden XVIII und Dipyridylamin in NMR-Rohr bei Raumtemperatur zusammengegeben, wird außerdem ein Signal bei $\delta = +93.6$ beobachtet.

146 $[C_{22}H_{17}N_3O_4P]Cl$ Ber. C 58.22 H 3.77 N 9.25
(453.6) Gef. C 57.8 H 3.6 N 9.4

Versuch 165 Deprotonierung von 146 (147)

146 wurde analog Versuch 164 dargestellt (10.46 mmol-Ansatz) und die Reaktionslösung nach Rühren über Nacht mit 4 ml NEt_3 versetzt. Die Lösung färbte sich tiefgelb, wurde nach 5 Stunden i. HV. eingedampft, der Rückstand gut getrocknet und aus ca. 500 ml CH_3CN umkristallisiert. Nach 1 Woche hatten sich gelbe, plättchenförmige Kristalle vom Schmp. $236-238^\circ C$ gebildet. Ausbeute: 1.20 g (27.5% d.Th., ohne Aufarbeitung der braun verfärbten Mutterlauge.); IR (KBr): 1620 cm^{-1} ($C=N$); ^{31}P -NMR ($CHCl_3$): $\delta = +120.1$; löst man 147 vorsichtig bei $90^\circ C$ in Anisol, $\delta = +120.3$; kurzes Erhitzen zum Sieden: $\delta +93.6$; MS (70 eV, $105^\circ C$); $m/e = 417$ (32.5%, M^+), 247 (100%, $M^+ - 2,2'NC_5H_4 = N-C_6H_4N$), 170 (69%, $2,2'NC_5H_4 = N-C_5H_4N^+$), 139 ($PO_2C_6H_4^+$);

147 $C_{22}H_{16}N_2O_4P$ Ber. C 63.31 H 3.86 N 10.06
(417.3) Gef. C 62.85 H 3.88 N 10.00

Versuch 166 Umsetzung von Spirophosphoran XVIII mit Dipyridylketon (149)

4.20 g XVIII und 2.73 g Dipyridylketon (je 14.84 mmol) wurden in 30 ml Chloroform über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, wobei 149 entweder als farbloser Niederschlag ausfiel oder durch Zugabe von n-Pentan kristallisierte. Ausbeute 6.69 g (96.5% d.Th.). In Lösung (z.B. viel Methylenchlorid) zersetzte sich 149 sehr rasch unter Verfärbung (rotbraun bis rot), so daß die Verbindung ohne weitere Reinigung für die folgende Umsetzung verwendet wurde; $^{31}\text{P-NMR}$ (CH_2Cl_2): $\delta = +87.7$; IR (Nuj.-Host.): 1485 cm^{-1} (νCO).

Versuch 167 Umsetzung von 149 mit Trimethylphosphit (150)

3.34 g 149 (7.16 mmol) wurden in ca. 40 ml CHCl_3 gelöst und 916 mg P(OMe)_3 (7.4 mmol) zugetropft. Nach 30 Minuten wurde die schwach gelbliche Lösung stark eingeeengt und der ölige Rückstand mit wenig o-Dichlorbenzol versetzt. Im Kühlschrank erhielt man blaßgelbe Kristalle, die mehrfach aus o-Dichlorbenzol/Ether umgelöst wurden. (Sehr zögernde Kristallisation). Ausbeute: 1.45 g farblose Kristalle 150 (37.5%) vom Schmp. $205-207^\circ\text{C}$ (Zers.ab 194°C); IR (Nuj.-Host.): 1484 cm^{-1} (νCO).

150 $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_8\text{P}_2$ Ber. C 55.55 H 4.10 N 5.18
(540.4) Gef. C 55.54 H 4.26 N 5.14

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren (36°C)^a

Meßfrequenz.	Lösungsm.	δOCH_3^1	δOCH_3^2	δOCH_3^3	δOCH_3^4	J_{POCH^1}	J_{POCH^2}	J_{POCH^3}	J_{POCH^4}
60MHz	CDCl_3	3.50	3.54	3.74	3.76	10.0	10.0	10.1	10.1
100MHz	CDCl_3	3.51	3.54	3.74	3.78	10.4	10.4	10.6	10.6
	o-Dichlorbenzol	3.46	3.52	3.71	3.71	9.9	10.0	10.0	10.0

a: Die Hochfeldsignale OCH_3^1 , OCH_3^2 und die Tieffeldsignale OCH_3^3 , OCH_3^4 sind jeweils einem Diastereomeren (A oder B) zuzuordnen. (Verhältnis 1:1 bei 36°C , ebenso nach 24 h bei Raumtemperatur und erneuter Messung bei 36°C)

Versuch 168 * Umsetzung von Spirophosphan XVIII mit Benzoylpyridin (151)

3.0 g XVIII und 1.94 g Benzoylpyridin (je 10.6 mmol) wurden in 26 ml Chloroform gerade gelöst und 1 Woche bei Raumtemperatur gerührt. Der farblose Niederschlag wurde abgefrittet (4.42 g 151, 89.6 % d.Th.) und ohne weitere Reinigung mit Trimethylphosphit umgesetzt. (Versuch 169) $^{31}\text{P-NMR}$ (CHCl_3): δ = 86.5; Lösungen von 151 in viel CH_2Cl_2 oder CH_3CN verfärben sich rasch rotbraun.

Versuch 169 Umsetzung von 151 mit Trimethylphosphit (154)

2.70 g 151 (5.80 mmol) wurden in 35 ml CHCl_3 suspendiert und eine Lösung von 0.725 g P(OMe)_3 (5.85 mmol) langsam zugetropft. 151 ging innerhalb von 10 Minuten in Lösung. Bei Zugabe von n-Pentan bildeten sich braune Flocken, die abgefrittet und verworfen wurden. Nach Einengen der klaren Lösung zur Trockne und Aufnehmen des Rückstands in Benzol, wurde mit Ether eine farblose Substanz gefällt, die aus o-Dichlorbenzol/Ether und o-Dichlorbenzol/Pentan mehrfach umgelöst wurde. Innerhalb 1 Woche kristallisierten 1.65 g 154 (54 % d.Th.), farblose Kristalle vom Schmp. >195 (Zers.); IR (Nuj.-Host.): 1484 cm^{-1} ($\nu\text{ CO}$)

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz)^a

Lösungsm.	Temp.	δOCH_3^1	δOCH_3^2	δOCH_3^3	δOCH_3^4	$^3\text{J}_{\text{PH}^1}$	$^3\text{J}_{\text{PH}^2}$	$^3\text{J}_{\text{PH}^3}$	$^3\text{J}_{\text{PH}^4}$
CDCl_3	+10°C	3.40	3.51	3.56	3.81	9.60	9.65	9.60	9.65
o-Dichlorbenzol	+40°C	3.39	3.53	3.56	3.83	10.00	10.00	10.20	10.00

^a Zuordnung vgl. Tab. 39 und Abb. 27a

154 $\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{NO}_8\text{P}_2$ Ber. C 56.93 H 4.39 N 2.65
(527.4) Gef. C 56.56 H 4.78 N 2.60

Versuch 170 Umsetzung von Spirophosphoran XVIII mit
Pyridin-2-aldehyd. (153)

1.50 g XVIII (5.30 mmol) wurden in 20 ml CHCl_3 gelöst, auf -20°C gekühlt und eine Lösung von 0.57 g (5.33 mmol) Pyridin-2-aldehyd in 5 ml CHCl_3 zugetropft. In kurzer Zeit fiel eine gelbe Substanz aus, die rasch abgefrittet, mit CHCl_3 gewaschen und getrocknet wurde. Die Mutterlauge verfärbt sich in einigen Minuten dunkelbraun; Versuche, die Substanz aus CH_2Cl_2 oder CHCl_3 /Pentan umzulösen, hatten auf Grund der raschen Zersetzung von 153 in Lösung keinen Erfolg. Ausbeute: 1.59 g 153 (77.1%); IR (Nuj.-Host.): 1487 cm^{-1} ($\nu\text{ CO}$); ^{31}P -NMR (CHCl_3): unmittelbar nach Zusammengeben der Reaktionspartner $\delta = +84.1$; nach ca. 5 Minuten $\delta = 90.2$.

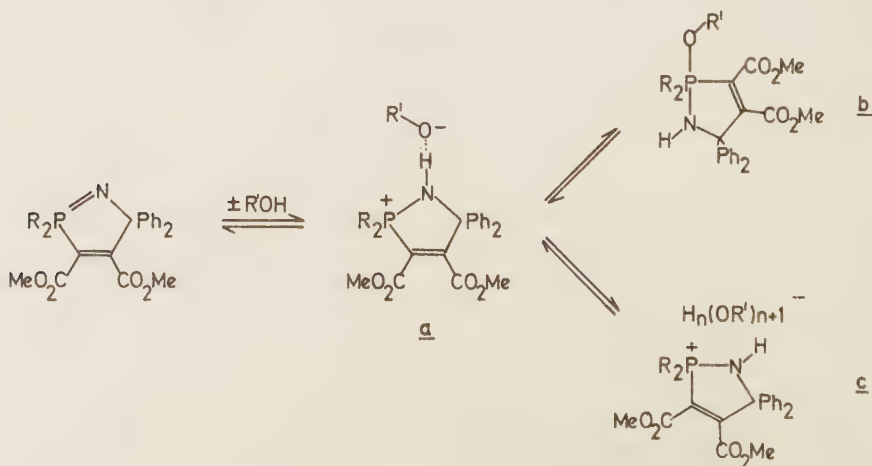
Versuch 171 Umsetzung von 153 mit Trimethylphosphit
(Darstellung von 155)

1.97 g 153 (5.06 mmol) wurden in 10 ml CHCl_3 suspendiert und 0.66 g P(OMe)_3 (5.43 mmol) zugesetzt. Innerhalb von 2 Tagen ging 153 vollständig in Lösung. ^{31}P -NMR: $\delta = -15.0, -14.1, +83.7$ und $+84.7$. Die orangegelbe Lösung wurde mit n-Pentan versetzt und nach mehreren Tagen gelbliche Kristalle erhalten. Auch mehrfaches Umlösen aus CHCl_3 /Pentan lieferte bisher kein analysenreines Präparat. 155 ist in CHCl_3 schwer löslich. ^1H -NMR (in CHCl_3 heiß gelöst): $\delta = 3.59$ (d, 3H, OCH_3 , $J_{\text{POCH}} = 10.35\text{ Hz}$; $\delta = 3.78$ (d, 3H, OCH_3 , $J_{\text{POCH}} = 10.5\text{ Hz}$).

F Zusammenfassung der Ergebnisse

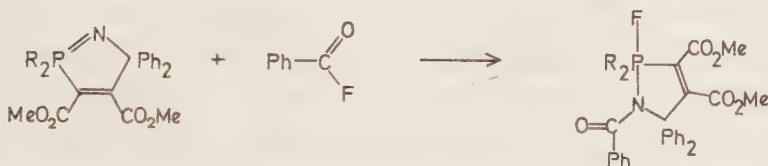
Verbindungen des fünfwertigen, vierfach koordinierten Phosphors - Phosphinoxide, -sulfide, -imine und -methylene - werden üblicherweise mit einer Doppelbindung formuliert. Damit wird die Möglichkeit der 1.2-Addition angezeigt. Denkbare Additionen bleiben jedoch in der Regel entweder ganz aus oder beschränken sich auf das Ligandenatom, führen also zu Phosphoniumsalzen bzw. -betainen. Mit [2+2]- und [3+2]-Cycloadditionskomponenten wird die Stufe des pentakoordinierten Phosphors zwar durchlaufen, das Addukt aber mit wenigen Ausnahmen (bei Phosphinmethylenen) weder nachgewiesen noch isoliert, da es anderssinnig wieder zerfällt. In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, daß der Einbau der $\text{-}\overset{|}{\underset{|}{\text{P}}}=\text{N-}$ Bindung in einen Fünfring sowohl die Additionsbereitschaft der Phosphinimine als auch die Stabilität der Addukte mit σ^5 -Phosphor deutlich erhöht.

Während zum Beispiel acyclische Phosphinimine mit Alkohol nicht reagieren, nimmt die $\text{-}\overset{|}{\underset{|}{\text{P}}}=\text{N-}$ Bindung der 1.2 λ^5 -Azaphosphole Alkohole und Phenole zu 1:1 Addukten auf, die in Lösung im Rahmen eines NMR-spektroskopisch raschen Gleichgewichts in die Komponenten dissoziieren:



Sowohl steigende Acidität als auch zunehmende Raumerfüllung des Alkohols verstärken die Dissoziation ($R' = \text{Alkyl} < \text{CF}_3\text{-CH}_2 < \text{C}_6\text{H}_4\text{-p-Me} < \text{C}_6\text{H}_2\text{-2.4.6Me}_3 < \text{C}_6\text{H}_4\text{-p-NO}_2, \text{C}_6\text{F}_5 \leq \text{t.-Bu}$). Die Substituenten des Phosphors verstärken die Dissoziation in der Reihe $R = \text{OPh} < \text{Me} < \text{Ph} < \text{NMe}_2$. Überschüssiges Phenol verschiebt die Gleichgewichte auf die Seite der Azaphospholiumionen g.

Mit Benzoylfluorid reagieren Azaphosphole zu Fluorphosphoranen:



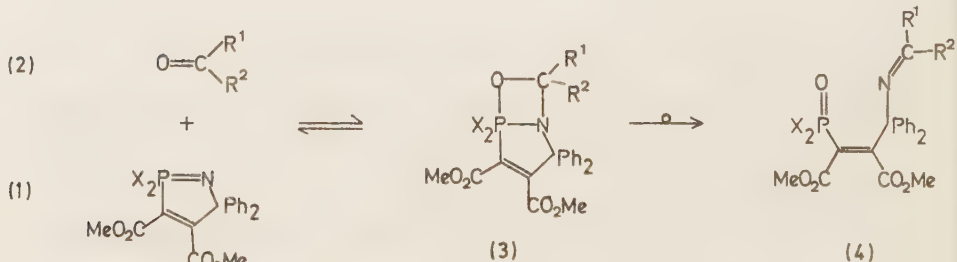
[2+2]-Cycloadditionen an Fünfringphosphinimine

Seit den Arbeiten von Staudinger ist bekannt, daß Phosphinimine mit Aldehyden, Ketonen und Heterokumulenen unter Übertragung der Iminogruppe reagieren, wobei sie in die entsprechenden Phosphin-oxide bzw. -sulfide übergehen. [2+2]-Cycloaddukte - die bisher ' nicht bewiesenen Zwischenstufen dieser Reaktion - konnten jetzt mit Fünfringphosphinimininen und zahlreichen Heterodoppelbindungs-systemen durch den begünstigenden Einbau des σ^5 -Phosphors als Brückenkopf eines Bicyclo[3.2.0]heptans isoliert werden. Die Stabilität der Addukte gegenüber einer Rückspaltung in die Komponenten, einer Ringöffnung zum Betain und/oder einer Umlagerung von Wittig-Typ hängt von der Natur des Ringgerüsts, den Substituenten des Phosphors und des Cycloadditionspartners ab. Im allgemeinen nimmt sie von 1.2-Azaphospholen zu den gesättigteren 1.2-Aza-

phospholinen ab. Die Substituenten des Phosphors vermindern die Adduktstabilität in der Reihe $\text{Me} > \text{Ph} > \text{NMe}_2$, während die Ringöffnung zum Betain mit steigender Elektrophilie des Phosphors ($\text{Ph} > \text{Me}$) an Bedeutung verliert. Im einzelnen berichtet die Arbeit über folgende Ergebnisse:

1. Addition von Ketonen und Aldehyden

Ketone (2) setzen sich mit 1.2λ⁵-Azaphospholen (1) zu kristallinen [2+2]-Cycloaddukten (3) um, die in Lösung teilweise in die Komponenten dissoziieren. Bei höherer Temperatur überlagert sich der reversiblen Dissoziation die irreversible Spaltung des Oxaazaphosphetrings zu Ketimin-phosphinoxiden (4). Eine Beteiligung der Betainform ist spektroskopisch nicht nachzuweisen:



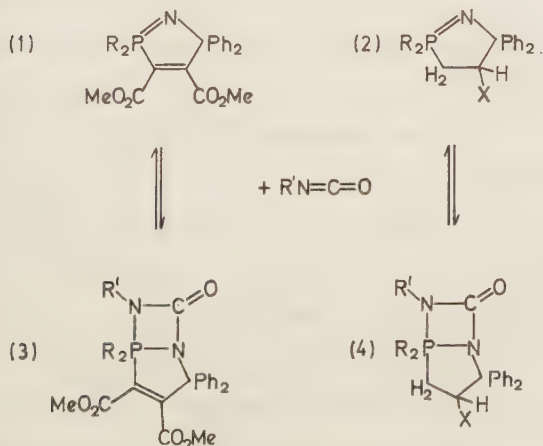
Die Reversionsstabilität der Cycloaddukte (3) wird überwiegend von der Akzeptorqualität des Ketons [(2a) < (2b) < (2c) < (2d)] und der Donorqualität des Phosphazens [(1a) > (1b)] bestimmt. Die Röntgenstrukturanalyse eines Addukts ($\text{X} = \text{Me}$, $\text{R}^1 = \text{Me}$, $\text{R}^2 = \text{CF}_3$)

ergibt eine verzerrt trigonal-bipyramidale Geometrie des Bicyclus. Die fünf Phosphorliganden bilden ein kantenerweitertes Bisphenoid- die Verzerrung ist also dem vorallem bei Spirophosphoranen beobachteten Übergang zur quadratischen Pyramide (im Sinne einer Berry-Pseudorotation) entgegengerichtet. Im Gegensatz zu Ketonen reagieren Aldehyde wie (2) $R^1 = H$, $R^2 = CCl_3$, $C_6H_4-p-NO_2$ und C_6F_5 mit (1) sofort zum ringgeöffneten Produkt (5), ohne daß eine Zwischenstufe nachgewiesen werden kann.

$1.2\lambda^5$ -Azaphospholine liefern bei Raumtemperatur mit Trifluoracetone nur die zu (5) analogen Umlagerungsprodukte vom Wittig-Typ, in einem Fall konnte jedoch die bicyclische Zwischenstufe bei tiefer Temperatur nachgewiesen werden.

2. Addition von Isocyanaten

Im Gegensatz zu bisher diskutierten mechanistischen Vorstellungen addieren sich Isocyanate mit ihrer $C=N$ -Bindung an Azaphosphole (1) und Azaphospholine (2):

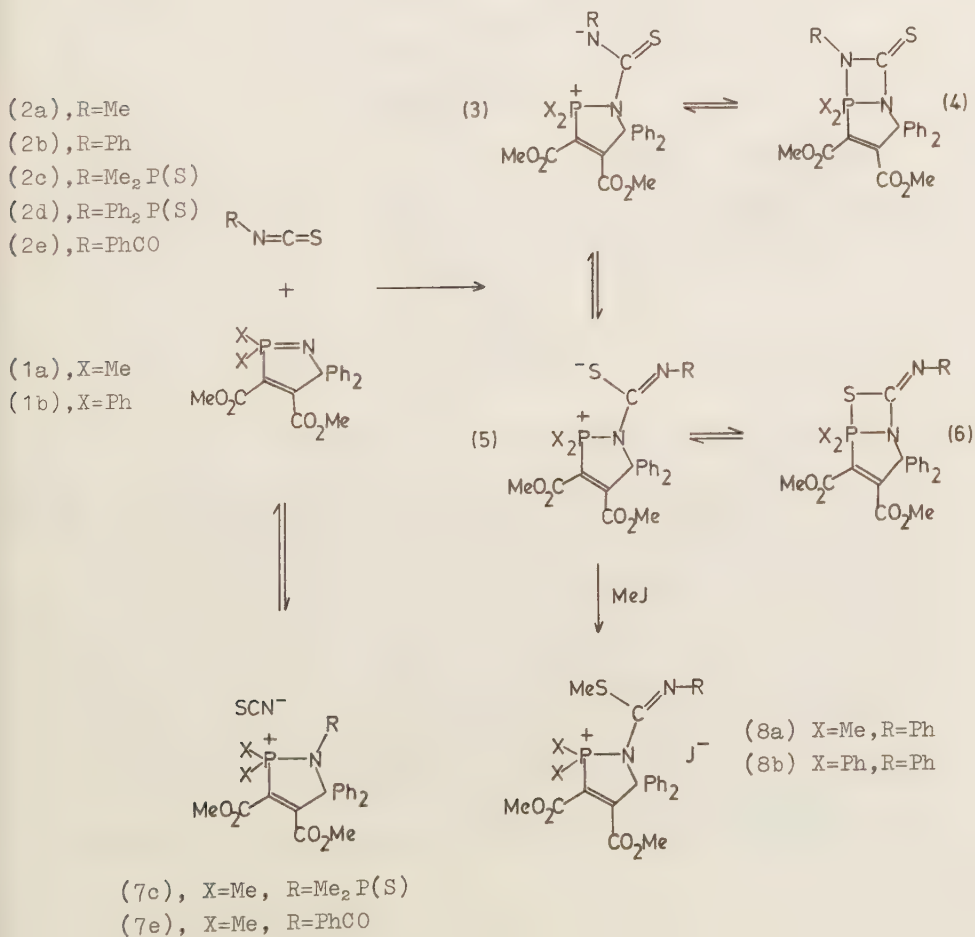


Mit $R = \text{Me}$ und Methylisocyanat liegen die Additionsgleichgewichte vollständig auf der Adduktseite (3) bzw. (4), während das Dimethylaminoderivat (3) $R = \text{NMe}_2$ in Lösung weitgehend und reversibel in die Komponenten dissoziiert. Für (3) $R = \text{Me}$, $R' = \text{Ph}$ kann eine etwa 5%ige Gleichgewichtsbeteiligung der Betainform in Lösung aufgezeigt werden, die bei elektrophilerem Phosphor und nucleophilerem Isocyanat-Stickstoff ($R = \text{Ph}$, $R' = \text{Me}$) nicht beobachtet wird. Die Azaphospholin-Addukte (4) sind im Hinblick auf eine Dissoziation und Cycloreversion weniger stabil als die Azaphosphol-Derivate (3). Zum Beispiel lagert sich (4) $R = \text{Me}$, $R' = \text{Me}$, $X = \text{CN}$ bereits bei Raumtemperatur innerhalb von 2 Tagen vollständig in ein isomeres Benzamidin-phosphinoxid um.

3. Addition von Isothiocyanaten

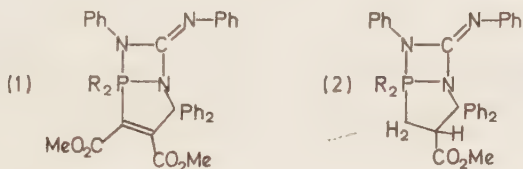
$1,2\lambda^5$ -Azaphosphole bilden auch mit Alkyl-, Aryl- und Acylisothiocyanaten (2) stabile, kristallin isolierbare [2+2]-Cycloadukte. Methylisothiocyanat (2a) ist darin über die CN-Bindung zu (4), die übrigen untersuchten Isothiocyanate (2b)-(2e) über die CS-Bindung zu (6) addiert. Die IR-spektroskopisch einheitlichen Produkte enthalten im Fall der Addukte (6) den bisher nicht verwirklichten $1,3,2\lambda^5$ -Thiazaphosphetidinring. In Lösung verschieben sich die Verhältnisse etwas zugunsten von (4). Zwar liegen die sich einstellenden Gleichgewichte für $R = \text{Me}$ noch völlig auf seiten von (4) bzw. für $R = \text{Ph}_2\text{P(S)}$ und PhCO auf seiten von (6), für $R = \text{Ph}$ und $\text{Me}_2\text{P(S)}$ wird jedoch eine beträchtliche Umlagerung von (6) in (4) festgestellt. Die Umlagerung $(6) \rightarrow (4)$ erfolgt intramolekular über die spektroskopisch nachweisbaren Betaine (3) bzw. (5), die durch eine Rotationsbarriere voneinander getrennt sind. Als weitere Adduktisomere entstehen bei der Umsetzung

von (1a) mit (2c) oder (2e) unter kinetischer Kontrolle die Azaphospholium-thiocyanate (7c) und (7e). Nur (7c) wandelt sich in CHCl_3 -Lösung über eine NMR-spektroskopisch erkennbare Rückbildung von (1a) und (2c) in eine Lösung des (4), (6)-Gleichgewichtsgemischs um. Durch Methylierung erhält man die kristallinen, gelben Methylthio-imidocarbonyl-azaphospholium-jodide (8a) und (8b):



5. Addition von Diphenylcarbodiimid

Diphenylcarbodiimid liefert sowohl mit Azaphospholen als auch Azaphospholinen kristalline [2+2]-Cycloaddukte (1) und (2). Die Additions-gleichgewichte liegen mit $R = \text{Me}$ oder Ph vollständig auf der Adduktseite, mit $R = \text{NMe}_2$ völlig auf seiten der Ausgangskomponenten.

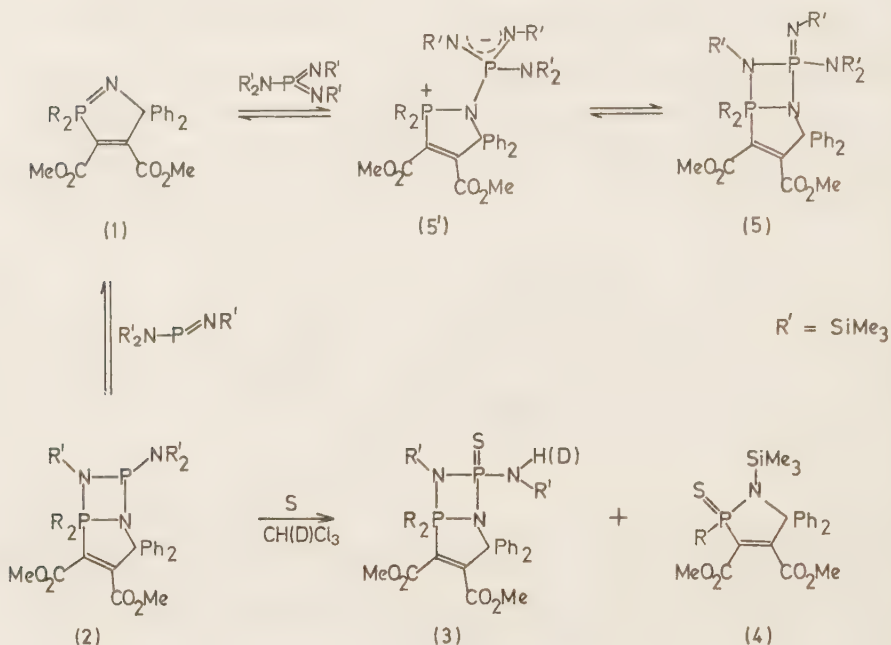


Die Angliederung eines weiteren Fünfrings begünstigt die Addition. Mit $R = \text{MeNCH}_2-$ wird (1) im Rahmen eines NMR-spektroskopisch wenig mobilen Gleichgewichts nachweisbar.

6. Addition von σ^2 - und σ^3 -Phosphazenen

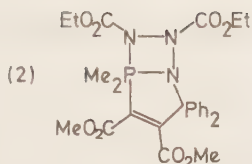
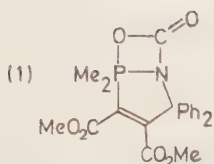
Cycloadditionen acyclischer σ^4 -Phosphazene mit Phosphazenen des zwei- und dreifachkoordinierten Phosphors waren bisher unbekannt oder nicht gesichert. Die Ringstabilisierung ermöglicht im Fall $R = \text{Me}$ die Isolierung der Cycloaddukte (2) und (5), während mit $R = \text{Ph}$ und NMe_2 die Additions-gleichgewichte ganz auf der Eduktseite liegen. (2) ist in Lösung bei Raumtemperatur zu 32%, (5) zu 14 % dissoziiert. Die Gleichgewichtsbeteiligung des Betains (5) und die Rotationshinderung der Bis-(aminosilyl)gruppe in (2) und (5) werden spektroskopisch belegt. Die Schwefelung von (2) führt neben (4) unter Entsilylierung und Proton- bzw. Deuterium-

übertragung zum dissoziationsstabilen Addukt (3). Mögliche Reaktionswege werden diskutiert.

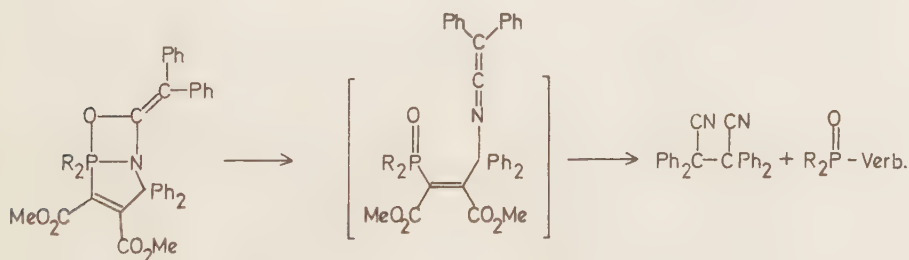


7. Additionen zur Ermittlung der Stabilitätsgrenzen

Das CO_2 -Addukt (1) ist zwar durch Fällung aus CO_2 -gesättigter Lösung isolierbar und bei Raumtemperatur in Substanz über Monate haltbar, es dissoziiert jedoch in Lösung im Rahmen eines NMR-spektroskopisch raschen Gleichgewichts schon bei $20^\circ C$ vollständig. Das Cycloaddukt (2) aus Dimethylazaphosphol und Azodicarbonsäure-ester, das den bisher unbekannten Triazaphosphetidinring enthält, ist dagegen nur mehr spektroskopisch nachweisbar. Es zerfällt bei Raumtemperatur in wenigen Minuten unter Stickstoffentwicklung.

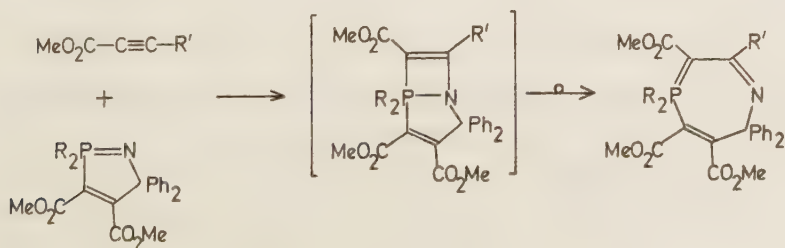


Mit Diphenylketen und Azaphospholen sind Bicyclopheosphorane (3) zugänglich, die wie (1) in Substanz beständig sind, in Lösung jedoch in wenigen Minuten zerfallen. Tetraphenylbernsteinsäuredinitril, das als einziges Zerfallsprodukt isoliert werden konnte, weist auf den schon bei acyclischen Phosphazenen beobachteten radikalischen Zerfall einer Ketenimin-Zwischenstufe hin.



(3)

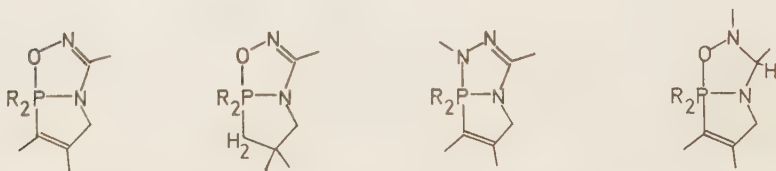
Bei der Umsetzung von Azaphospholen mit Acetylendicarbonsäure- und Propiolsäureester sind Zwischenstufen mit σ^5 -Phosphor nicht mehr nachzuweisen. Man isoliert bei Raumtemperatur Phosphacycloheptatriene:



[3+2]-Cycloadditionen an Fünfringphosphinimine und verwandte Reaktionen

1.3-Dipole wurden zwar schon mehrfach mit acyclischen Phosphiniminen umgesetzt, jedoch in keinem Fall Cycloaddukte mit pentakoordiniertem Phosphor isoliert oder nachgewiesen.

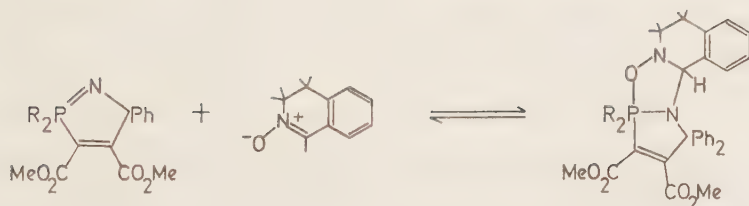
Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten 1.3-dipolaren Cycloadditionen von Diphenylnitrilimin, Nitriloxiden und Nitronen mit 1.2-Azaphospholen und 1.2-Azaphospholinen stellen einen neuen Syntheseweg zu Bicyclo[3.3.0]octanphosphoranen dar, die bei trigonal-bipyramidaler Struktur ein Kohlenstoffatom in axialer Position tragen.



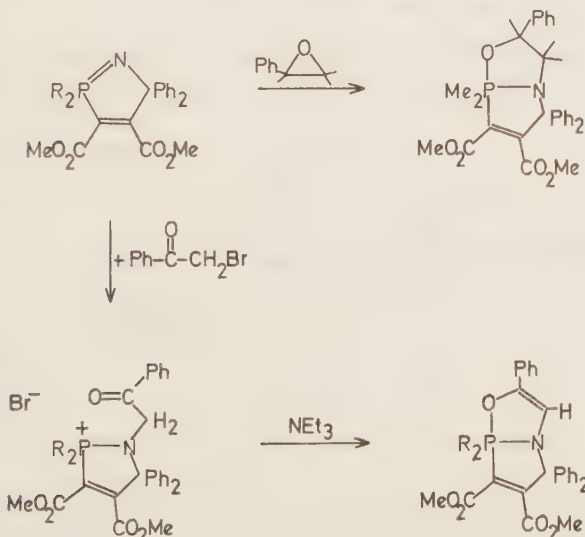
Damit wird die Arbeitshypothese in zweifacher Hinsicht bestätigt:

- 1) Die dipolarophile Reaktivität der $\text{-}\overset{\text{P}}{\underset{\text{N}}{\text{C}}}\text{-}$ Bindung wird durch den Einbau in einen Fünfring deutlich gesteigert.
- 2) Pentakoordinierter Phosphor wird als Brückenkopf von zwei kondensierten Fünfringen besonders begünstigt.

Bemerkenswert sind vorallem die kristallin isolierbaren Cycloaddukte von 3.4-Dihydroisochinolin-N-oxid mit Azaphospholen, die in Lösung im Rahmen eines NMR-spektroskopisch wenig mobilen Gleichgewichts reversibel in die Komponenten dissoziieren (R = Ph bei 20°C sogar vollständig).



Weitere und wie orientierende Versuche zeigen, auch allgemein anwendbare Synthesen von Phosphoranen mit Bicyclo[3.3.0]octangerüst wurden mit den Reaktionen von Azaphospholen und α -Halogenketonen bzw. Styroloxid aufgefunden:

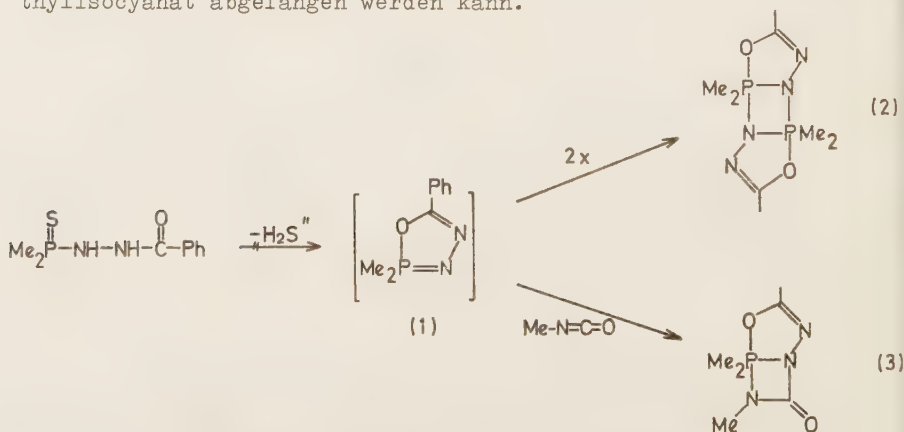


'Acetalisierung' der Thiophosphorylgruppe

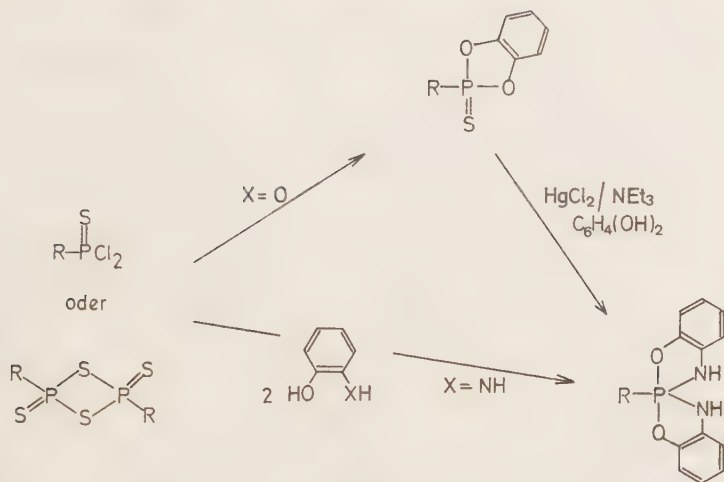
Die $\text{-}\overset{\text{I}}{\underset{\text{I}}{\text{P}}}=\text{S}$ - Bindung kann nicht wie die Phosphazengruppe in einen Fünfring eingebaut werden, sie läßt sich jedoch durch Angliederung eines Fünfrings acetalisieren. Addukte an die $\text{-}\overset{\text{I}}{\underset{\text{I}}{\text{P}}}=\text{S}$ - Bindung

mit 6^5 -Phosphor können dabei nicht gefaßt werden. Vielmehr erfolgt Substitution des Schwefels und Übergang zur Penta- oder sogar Hexakoordination.

1. N-Benzoyl-N'-thiophosphinoyl-hydrazin, das in der cyclischen Alternative als Thiohalbacetal aufzufassen ist, kann zwar nicht thermisch, aber durch Einwirken von HgCl_2 , MeJ oder Jod in Gegenwart von Triethylamin unter 'Aufrichten' der $-\overset{|}{\text{P}}=\text{S}$ - Bindung und formaler Abspaltung von H_2S in das Oxadiazaphosphol-Dimere (2) überführt werden. (2) entsteht durch [2+2]-Cycloaddition einer Oxadiazaphosphol-Zwischenstufe (1), die mit Methylisocyanat abgefangen werden kann.

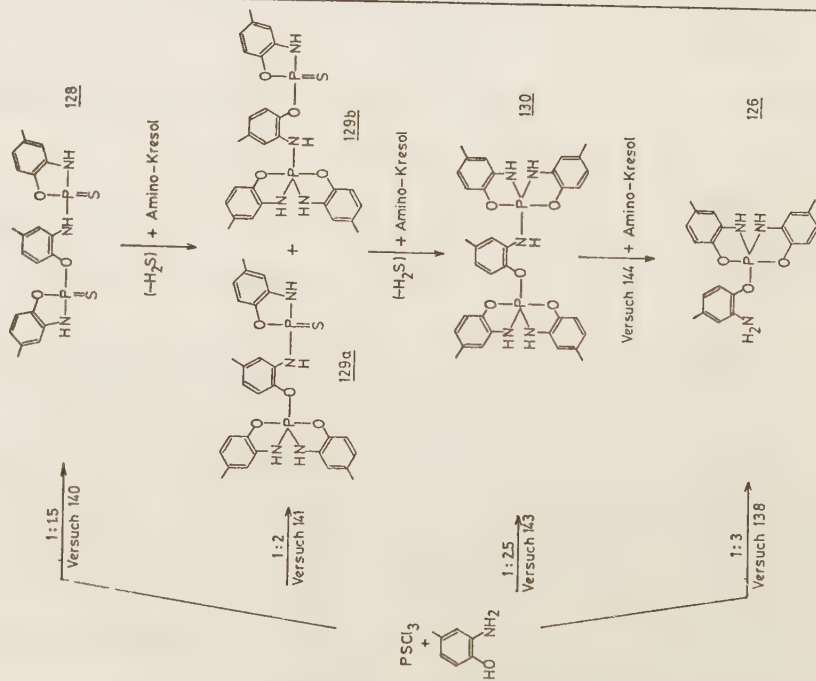


2. Ebenfalls unter Kondensation reagieren Thiophosphonsäurechloride und Perthiophosphonsäureanhydride mit o-Aminophenolen zu Spirobi-oxazaphospholen. Mit Brenzkatechin bleibt die Reaktion ungeachtet der Stöchiometrie auf der Stufe des monocyclischen Dioxaphospholthions stehen. Mit $\text{HgCl}_2/\text{NET}_3$ gelingt jedoch auch hier die Umsetzung zum Spirophosphoran.

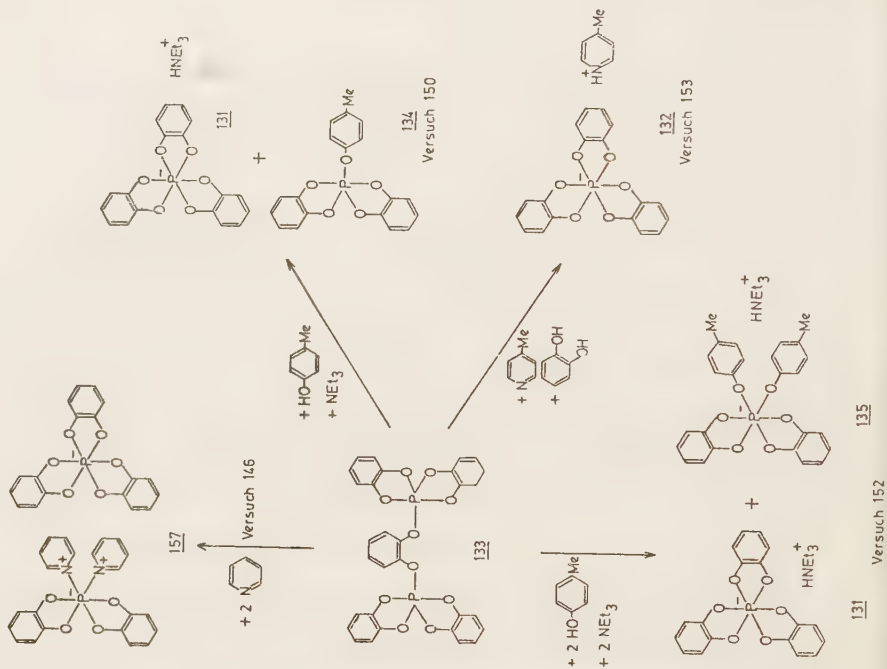


3. Die Kondensation von $PSCl_3$ oder P_4S_{10} mit o-Aminophenolen ist komplexer und führt in Abhängigkeit vom Molverhältnis über mehrere, teilweise isolierbare Zwischenstufen mit Aminophenolbrücken zum 1:3 Produkt. (vgl. Reaktionsschema 1)
4. Ganz analog reagiert P_4S_{10} mit Brenzkatechin im Molverhältnis 1:2.5 zum Pentakis(brenzkatechyl)diphosphoran (Verbindung 133 im Schema 2), einer Verbindung, die bereits vor 50 Jahren von Anschütz als 'o-Phenyleneester der hypothetischen ortho-Phosphorsäure' beschrieben wurde. Ihre Identität wurde jedoch von mehreren Autoren bestritten. Durch die in Schema 2 zusammengestellten Reaktionen und eine Röntgenstrukturanalyse konnte die Biphosphoranstruktur jetzt eindeutig gesichert werden. Wie bei anderen Spirophosphoranen ist die trigonal-bipyramidale Koordination des Phosphors auf eine rechteckige Pyramide hin verzerrt. Der Verzerrungsgrad für beide Phosphoratome unterscheidet sich jedoch erheblich (63% und 45%), wird also nicht (wie bisher angenommen) von der relativen Elektronegativität des exocyclischen Liganden festgelegt.

Schema 1

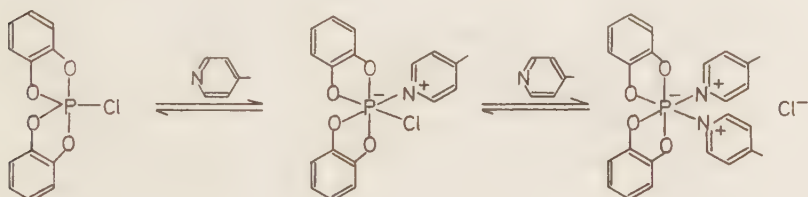


Schema 2



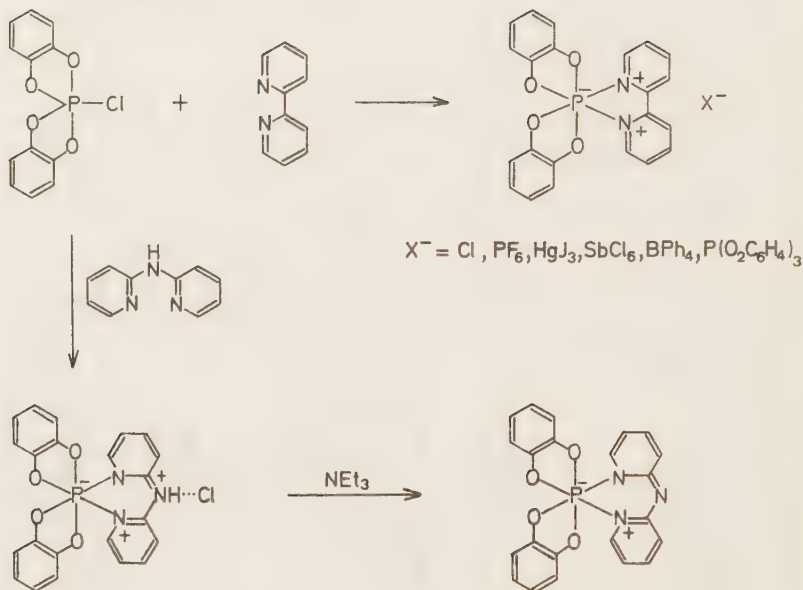
Kationen des hexakoordinierten Phosphors durch Addition an Spirophosphorane

1. Bis(brenzkatechyl)chlorphosphoran bildet mit Pyridin 1:1 und 1:2 Addukte. In der ersten Stufe wird im Rahmen eines raschen Gleichgewichts Pyridin unter Koordinationserhöhung des Phosphors addiert, in der folgenden Stufe substituiert Pyridin das Chlorid und bildet isolierbare Kationen des hexakoordinierten Phosphors:

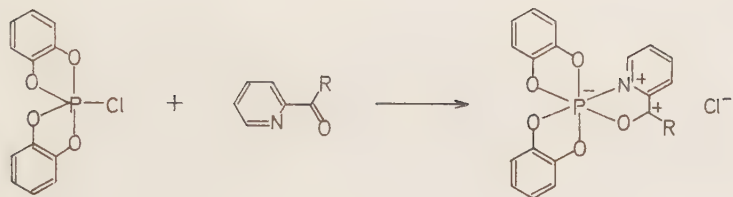


Nach einer ^{31}P -NMR-spektroskopischen Untersuchung der Gleichgewichtszusammensetzung erreicht das 1:1 Addukt höchstens eine Konzentration von 60% und kann aus dem Gemisch nicht isoliert werden. ^1H -NMR-spektroskopisch wird für das 1:2 Addukt cis-Anordnung der Pyridinliganden nachgewiesen.

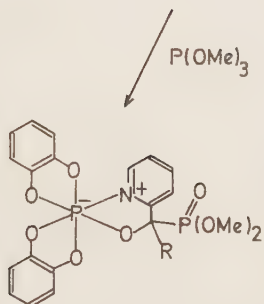
2. Mit 2,2'-Bipyridin entsteht in langsamer Reaktion und ohne erkennbares Gleichgewicht Bipyridin-bis(brenzkatechyl)phosphoniumchlorid, dessen Anion durch doppelte Umsetzung in Wasser (!) oder Methanol unschwer ausgetauscht werden kann. Besonders bemerkenswert ist ein Salz, in dem Anion wie Kation auf der Hexakoordination des Phosphors beruhen. Ganz entsprechend setzt sich Di(2-pyridyl)amin zum Triazaphosphorin-Hydrochlorid um, aus dem die Neutralverbindung durch Basenzugabe erhalten wird.



3. Di(2-pyridyl)keton ist in Metallkomplexen der Zusammensetzung $\text{M}(\text{DPK})_2\text{Hal}_2$ normalerweise über N,N- koordiniert. Mit dem Chlorphosphoran bildet es jedoch ein N,O- koordiniertes Kation, das mit $\text{P}(\text{OMe})_3$ im Sinne einer Perkow-Reaktion in die Neutralverbindung überführt werden kann. Bestätigt wird die Koordination sowohl chemisch durch die übereinstimmende Reaktion mit 2-Benzoylpyridin und Pyridin-2-aldehyd, als auch spektroskopisch durch das Auftreten von Diastereomeren, die ein weiteres Asymmetriezentrum belegen. Zwischen 60-75°C, wird ein rascher Austausch der Diastereomeren ^1H -spektroskopisch aufgezeigt.



$R = \text{C}_6\text{H}_4\text{N}, \text{C}_6\text{H}_5, \text{H}$



G Literaturverzeichnis

- 1 A.Michaelis und H.V.Gimborn, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 27,272(1894)
- 2 R.Lemoult, C.R.Acad.Sci. 136,1666(1903); 138,815(1904)
- 3 H.Staudinger und J.Meyer, Helv.Chim.Acta 2,635(1919)
- 4 G.Wittig, Experientia 12,41(1956); Angew.Chem. 68,505(1956)
- 5 A.W.Johnson: 'Ylid-Chemistry', Academic Press, New York and London 1966.
- 6 J.Emsley und D.Hall, 'The Chemistry of Phosphorus', Harper and Row Publishers, Ed.1976
- 7 'Sulfur in Organic and Inorganic Chemistry', Vol.1., Ed by A.Senning, Marcel Dekker, Inc.New York 1971
- 8 'Structural Chemistry of Phosphorus Compounds'. D.E.C.Corbridge in 'Topics of Phosphorus Chemistry', Vol.3,S.292; Intersc.N.Y. I.C.J.Bart, J.Chem.Soc.C,350(1969)
- 9 T.C.W.Mak und J.Trotter, Acta Crystallogr. 18,81(1965)
- 10 R.Keat, L.Manojlović-Muir und K.W.Muir, Angew.Chem. 85,343(1973)
- 11 Mashar-ul-Haque und C.N.Caughlan, J.Chem.Soc.,Perkin Trans. II 10,1101-1104(1976)
- 12 M.J.E.Hewlins, J.Chem.Soc.B,942(1971)
- 13 G.W.Adamson und I.C.J.Bart, J.Chem.Soc.A,1452(1970)
- 14 D.W.J.Cruickshank, Acta Crystallogr. 17,671(1964)
- 15 W.Wiegräbe und H.Bock, Chem.Ber. 99,377(1966); ibid.101,1414 (1968)
- 16 W.Wiegräbe, Dissertation München 1963
- 17 P.A.Fowell und C.T.Mortimer, J.Chem.Soc. 1959,2913
- 18 A.Skowrońska, I.Mikolajczak und J.Michalski, Chem.Commun. 1975,986
- 19 G.Singh und H.Zimmer, Organomet.Chem.Rev. 2,279(1967)
- 20 H.J.Bestmann, Angew.Chem. 77,609,651,850(1965)
- 21 A.Maercker, Org.React. 14,270(1965) u.dort zit.Lit.
- 22 G.M.Kosolapoff und L.Maier in 'Organic Phosphorus Compounds', Vol.3,1972; Wiley-Interscience
- 23 'Phosphorus Nitrogen Compounds', H.R.Allcock, Acad.Press 1972
- 24 E.Zbiral und J.Stroh, Liebigs Ann.Chem. 725,29(1969)
- 25 a) H.Staudinger und E.Hauser, Helv.Chim.Acta 4,861(1921)
- 26 b) H.Staudinger und E.Hauser, Helv.Chim.Acta 4,887(1921)
- 27 R.Appel und A.Hauss, Chem.Ber. 93,405(1964);
- 28 H.Schmidbaur und W.Wolfsberger, Chem.Ber. 100,1000-1015(1967)
- 29 A.Senning, Acta Chem.Scand. 19,1755(1965)
- 30 E.Ciganek, J.Org.Chem. 35,1725,3631(1970)
- 31 G.W.Brown, J.Chem.Soc.C,1967,2018
- 32 Überblick: B.W.Fitzsimmons, C.Hewlett und R.A.Shaw, J.Chem. Soc. 1965,4799.
- 33 H.Bock und M.Schnöller, Chem.Ber. 102,38(1969)
- 34 A.Schmidpeter und H.Groeger, Chem.Ber. 100,3052(1967)
- 35 R.Huisgen und J.Wulff, Chem.Ber. 102,1848-1858(1969)
- 36 R.Appel und M.Halstenberg, Chem.Ber. 109,814-818(1976)
- 37 F.Ramirez, A.V.Patwardhan, H.J.Kugler und C.P.Smith
a) Tetrahedron 24,2275(1968) b) J.Am.Chem.Soc. 89,6276(1967)
- 38 J.I.Darragh und D.W.A.Sharp, Angew.Chem.82,45(1970)
- 39 M.Allan, A.F.Janzen und C.J.Willis, Can.J.Chem. 46,3671(1968)
- 40 J.Zemann, Z.Anorg.Allg.Chem. 324,241(1963)
- 41 R.J.Gillespie und R.S.Nyholm, Q.Rev.Chem.Soc. 11,339(1957)
- 42 R.J.Gillespie, Can.J.Chem. 39,318(1961); J.Chem.Soc. 1963,4672
- 43 R.Luckenbach: 'Dynamic Stereochemistry of Pentacoordinated Phosphorus and Related Elements, G.Thieme Publishers, Stuttgart 1973

- 44 J.K.Stalick, P.W.R.Corfield und D.W.Meck, Inorg.Chem. 12, 1668(1973)
- 45 P.J.Wheatley, J.Chem.Soc. 1964,3718
- 46 D.Hellwinkel, Chem.Ber. 99,3628(1966)
- 47 K.W.Hansen und L.S.Bartell, Inorg.Chem. 4,1775(1965)
- 48 L.S.Bartell und K.W.Hansen, Inorg.Chem. 4,1777(1965)
- 49 H.Yow, L.S.Bartell, J.Mol.Struct. 15,209(1973)
- 50 H.Oberhammer und J.Grobe, Z.Naturforsch. 30b,506(1975)
- 51 M.J.C.Hewson, R.Schmutzler und W.S.Sheldrick, Chem.Comm. 1973,190
- 52 F.A.Cotton, J.Chem.Phys. 35,228(1961)
- 53 H.A.Bent, Chem.Rev. 61,275(1961)
- 54 S.Trippett 'Phosphorus and Sulfur' 1,89-98(1976)
- 55 J.Brierley, S.Trippett und M.W.White, J.Chem.Soc.Perkin Trans.I, 1977,273
- 56 R.Hofmann, J.M.Howell und E.L.Muetterties, J.Am.Chem.Soc. 94,3047(1972)
- 57 R.Schmutzler und S.C.Peake, Chem.Comm. 1968,1662; J.Chem. Soc.A,1049(1970)
- 58 E.L.Muetterties, P.Meakin und R.Hofmann, J.Am.Chem.Soc. 94 5674(1972); J.S.Harman und D.W.A.Sharp, Inorg.Chem. 10,1538 (1971); J.J.Harris und B.Rudner, J.Org.Chem. 33,1392(1968)
- 59 a) F.Ramirez und I.Ugi, Bull.Soc.Chim.Fr. 1974,453
b) P.Gillespie, P.Hoffmann, H.Klusacek, D.Marquarding, S.Pfohl, F.Ramirez, E.A.Tsolis und I.Ugi, Angew.Chem. 83,691(1971)
c) I.Ugi, D.Marquarding, H.Klusacek, P.Gillespie und F.Ramirez Acc.Chem.Res. 4,288(1971)
- 60 R.Sarma, F.Ramirez, B.McKeever, J.F.Marecek und Sh.Lee, J.Am. Chem.Soc. 98,581(1976)
- 61 F.Ramirez, A.J.Bigler und C.P.Smith, Tetrahedron 24,5041-5051(1968)
- 62 B.C.Chang, W.Conrad, D.B.Benney, D.Z.Denney, R.Edelman, R.L. Powell und D.B.White, J.Am.Chem.Soc. 93,4004(1971)
- 63 D.Gorenstein und F.H.Westheimer, J.Am.Chem.Soc. 92,643(1970)
- 64 D.D.Spratley, W.C.Hamilton und J.Ladell, J.Am.Chem.Soc. 89,2272(1967)
- 65 J.I.G.Cadogan, R.O.Gould, S.E.B.Gould, P.A.Sadler, S.J.Swire und B.S.Tait, J.Chem.Soc.Perkin Trans.I, 1975,2392
- 66 Mashar-ul-Haque, C.N.Canghlan, F.Ramirez, J.F.Pilot und C.P. Smith, J.Am.Chem.Soc. 93,5229(1971)
- 67 R.R.Holmes, J.Am.Chem.Soc. 97,5379(1975)
- 68 P.A.Fowell und C.T.Mortimer, Chem.Ind. (London) 1960,444
- 69 L.G.Howard und R.A.Jakob, J.Chem.Soc. A, 1966,1203
- 70 R.Almenningen, B.Andersen und E.e.Astrup, Acta Chem.Scand. 23,2179(1969)
- 71 W.S.Sheldrick und M.J.C.Hewson, Acta Crystallogr. B31,1209 (1975)
- 72 M.Fild, W.S.Sheldrick und T.Stankiewicz, Z.Anorg.Allg.Chem. 415,43(1975)
- 73 J.W.Cox und E.R.Corey, Chem.Comm. 1967,123
- 74 R.K.Harris, M.I.M.Wazeer, O.Schlak, R.Schmutzler und W.S. Sheldrick, J.Chem.Soc.Dalton Trans. im Druck.
- 75 I.R.van Wazer, J.Am.Chem.Soc. 78,5709(1956)
- 76 Review-Artikel:
a) J.Zabicky in 'The Chemistry of the Carbonyl Group' Ser.S. Patai Ed. 1970, Intersc.publ.
b) S.Patai Ed. 'The Chemistry of the Ether linkage', 1967 S.316
- 77 O.Exner, Chem.Listy 50,779(1956); Chem.Abstr. 50,15477g(1956)

- 78 D.Marquarding, F.Ramirez, I.Ugi und P.Gillespie, *Angew.Chem.* 85,99-154(1973)
- 79 G.Bandoli, G.Bortolozzo, D.A.Clemente, N.Croatto, C.Panattori, *J.Chem.Soc.A*, 1970,2778
- 80 M.Gräger und K.G.Walter, *Chem.Ber.* 109,877-883(1976)
- 81 F.Ramirez, O.Modan, C.Smith, D.Swank und C.Caughlan, *J.Am.Chem.Soc.* 89,6503(1967)
- 82 Y.H.Chin, W.N.Lipscomb, *J.Am.Chem.Soc.* 91,4150(1969)
- 83 E.W.Turnblom und Th.J.Katz, *J.Am.Chem.Soc.* 95,4292(1973)
- 84 A.Schmidpeter, H.Roßknecht und K.Schumann, *Z.Naturforsch.* 25b,1182(1970)
- 85 a) E.L.Muetterties, W.Mahler und R.Schmutzler, *Inorg.Chem.* 2,613(1963)
b) G.O.Doak und R.Schmutzler, *Chem.Comm.* 1970,476
c) N.J.De'Ath, D.Z.Denney, D.B.Denney und C.D.Hall, *Phosphorus* 3,205(1974)
- 86 a) I.N.Zhmurova und A.V.Kirsanov, *J.Gen.Chem. USSR* 30,3018(1960)
b) I.N.Zhmurova und A.V.Kirsanov, *Zh.obshch.Khim.* 31,3685(1961); *ibid.* 32,1015(1963)
c) V.Gutmann, K.Utvary und M.Bermann, *Monatsh.Chem.* 97,1745(1966)
- 87 A.Schmidpeter und J.Luber, *Phosphorus* 5,55(1974)
- 88 A.Schmidpeter, J.Luber und Th.v.Criegern, *Z.Naturforsch.* 32b,845-849(1977) und dort zit.Lit.
- 89 M.I.Kabachnik, V.A.Gilyarov, N.A.Tikhonina, A.E.Kalinin, V.G.Andrianov, Yu.T.Struckkov und G.I.Timofeeva, *Phosphorus* 5,65(1974)
- 90 W.Zeiß, Dissertation München 1972
- 91 A.Schmidpeter und W.Zeiß, *Angew.Chem.* 81,707(1971)
- 92 W.Zeiß und A.Schmidpeter, *Tetrahedron Lett.* 41,4229(1972)
- 93 W.Zeiß, unveröffentlichte Versuche.
- 94 R.I.Tarasova, N.M.Kislitsyna und A.N.Pudovik, *Zh.Obsch.Khim.* 46,541(1976)
- 95 V.I.Shevchenko, A.D.Sinitza und V.I.Kal'chenko, *Zh.Obsch.Khim.* 46,541(1976)
- 96 A.Schmidpeter, J.Luber und H.Tautz, *Angew.Chem.* 89,554(1977)
- 97 O.J.Scherer, W.Glässel und R.Thalacker, *J.Organomet.Chem.* 70,61(1974)
- 98 W.Haubold, D.Kammel und M.Becke-Goehring, *Z.Anorg.Allg.Chem.* 380,23(1971)
- 99 W.Tautz, Diplomarbeit München 1977
- 100 M.Becke-Goehring und M.R.Wolf, *Z.Anorg.Allg.Chem.* 373,245(1970)
- 101 A.M.Pinchuk, I.M.Kosinskaya und V.I.Shevchenko, *Zh.Obsch.Khim.* 42,522(1972) und I.M.Kosinskaya, A.M.Pinchuk; *ibid.* 43,1903(1973)
- 102 I.V.Konovalova, L.A.Burnaeva und A.N.Pudovik, *Zh.Obsch.Chim.* 44,743(1974)
- 103 A.Schmidpeter, J.Gross und E.Schrenk unveröff. Versuche 1977
- 104 'Commission on Molecular Structure and Spectroscopy', *Pure Appl.Chem.* 29,627(1972)
- 105 A.Schmidpeter und M.Volz unveröffentlicht, Diplomarbeit M.Volz, München 1976
- 106 M.M.Sidky und M.F.Zayed, *Tetrahedron Lett.* 1971,2313
- 107 A.Schmidpeter und J.Luber, *Chem.Ber.* 110,1124-1129(1977)
- 108 M.Sanchez, J.F.Brazier, D.Houalla, A.Munoz und R.Wolf, *J.Chem.Soc.Chem.Comm.* 1976,730.
- 109 H.R.Allcock, R.L.Kugel und G.Y.Moore, *Inorg.Chem.* 14,2831(1975)

- 110 M.M.Crutchfield, C.H.Dungan, I.H.Letcher, V.Mark und I.R. van Wazer in 'Topics in Phosphorus Chemistry', Bd.5, Interscience, New York 1967
- 111 H.Schmidbaur, H.Stühler und W.Buchner, Chem.Ber. 106,1238 (1973)
- 112 H.Schmidbaur und H.Stühler, Chem.Ber. 107,1420(1974)
- 113 D.Bernard und R.Burgada, C.R.Acad.Sci.Paris 279,883(1974)
- 114 R.A.Shaw, persönliche Mitteilung
- 115 I.Perregaard, E.B.Pedersen und S.-O.Lawesson, Rec.Trav.Chim. Pays-Bas 93,252(1974)
- 116 H.J.Bestmann, K.Roth und R.W.Saalfrank, Angew.Chem. 89,915 (1977)
- 117 H.B.Stegmann, R.Haller und K.Scheffler, Chem.Ber. 110,3817 (1977)
- 118 H.Schmidbaur und K.-H.Mitschke, Chem.Ber. 106,1226(1973)
- 119 G.P.Schiemenz, J.Becker und J.Stöckigt, Chem.Ber. 103,2077 (1970)
- 120 R.Huisgen, Angew.Chem. 80,329(1968)
- 121 P.Frøyen, Acta Chem.Scand. 26,1777(1972)
- 122 A.W.Johnson, S.C.K.Wong, Can.J.Chem. 44,2793(1966)
- 123 J.J.Campbell, T.W.Monagle und V.S.Foldi, J.Am.Chem.Soc. 84, 3673(1962)
- 124 H.Staudinger und W.Braunholtz, Helv.Chim.Acta 4,861(1921)
- 125 S.Fliszar, R.F.Hudson, G.Salvadori, Helv.Chim.Acta 46,1580 (1963)
- 126 M.Schlosser und K.F.Christmann, Liebigs Ann.Chem. 708,1(1967)
- 127 M.Schlosser, A.Piskala, C.Tarchini und H.B.Tuong, Chimia 29, 341(1975)
- 128 R.Gompper, Angew.Chem. 81,348(1969)
- 129 H.Goetz, H.Juds und E.Marschner, Phosphorus 1,217(1972)
- 130 J.Fabian, M.Legrand und P.Poirier, Bull.Soc.Chim.Fr. 1956, 1499
- 131 F.Ramirez, A.V.Patwardhan, H.J.Kugler und C.P.Smith, Tetrahedron 24,2275(1968)
- 132 E.Duff, S.Trippett und P.J.Whittle, J.Chem.Soc.Perkin Trans. I, 1973,972
- 133 W.S.Sheldrick, A.Schmidpeter und J.H.Weinmaier, Angew.Chem. 87,519(1975)
- 134 A.Schmidpeter, D.Schomburg, W.S.Sheldrick und J.H.Weinmaier, Angew.Chem. 88,851(1976)
- 135 A.Schmidpeter, J.Luber, D.Schomburg und W.S.Sheldrick, Chem.Ber. 109,3581(1976)
- 136 H.A.E.Aly, J.H.Barlow, D.R.Russell, D.J.H.Smith, M.Swindles und S.Trippett, J.Chem.Soc.Chem.Comm. 1976,449
- 137 W.Zeiß, D.Schomburg und W.S.Sheldrick, unveröffentlicht
- 138 G.H.Birum und C.N.Matthews, Chem.Comm. 1967,137 und G.Chioccola, J.J.Daly, J.Chem.Soc.A, 1968,568
- 139 A.Schmidpeter, W.Zeiß und H.Eckert, Z.Naturforsch. 27b,769 (1972)
- 140 M.Becke-Goehring und H.Schmid, Z.Anorg.Allg.Chem. 372,285 (1970)
- 141 M.Hanack, Angew.Chem. 90,349(1978)
- 142 A.Hassner und M.J.Michelson, J.Org.Chem. 27,3974(1962)
- 143 E.Vedejs und K.A.J.Snoble, J.Am.Chem.Soc. 95,5778(1973)
- 144 H.J.Bestmann, L.Kisielowski und W.Distler, Angew.Chem. 88, 297(1976)
- 145 H.Ulrich: 'Cycloaddition Reactions of Heterocumulenes', Acad.Press New York 1967

- 146 H.Ulrich und A.A.Sayigh, *Angew.Chem.* 76,647(1964)
147 G.Mavel in 'Progress in Nuclear Magnetic Resonance', Bd.1,
J.W.Emsley, J.Feeney und L.H.Sutcliffe (Ed.), Pergamon Press
1966
148 H.Schmidbaur und P.Holl, *Chem.Ber.* 109,3151(1976)
149 J.H.Weinmaier, Dissertation München 1978
150 D.Hellwinkel und W.Krapp, *Angew.Chem.* 86,524(1974)
151 G.Glaros und N.H.Cromwell, *J.Chem.Educ.* 48,202(1971)
152 F.Kurzer und K.Douraghi-Zadeh, *Chem.Rev.* 67,107(1967)
153 W.Lwowski, *Angew.Chem.* 70,483(1958)
154 E.S.Gould 'Mechanismus und Struktur in der org.Chemie'
Verlag Chemie 1964
155 E.Schaumann, *Chem.Ber.* 109,906(1976)
156 A.Schmidpeter, W.S.Sheldrick und J.H.Weinmaier, unveröff.
157 H.Ulrich, B.Tucker und A.A.R.Sayigh, *J.Am.Chem.Soc.* 94,
3484(1972)
158 a) E.Schaumann, S.Sieveling und W.Walter, *Tetrahedron* 30,
4147(1974)
b) E.Schaumann, A.Röhr, S.Sieveling und W.Walter, *Angew.*
Chem. 87,487(1975)
159 H.Suhr: 'Anwendung der Kernmagnetischen Resonanz in der
Organischen Chemie', Springer Verlag Berlin 1965
160 J.Ojima, V.Akiba und N.Inamoto, *Bull.Chem.Soc.Jpn.* 46
2559(1973)
161 F.Peigl in 'Spot Tests in Organic Analysis', 5.engl.Ed.,
Elsevier Publ.CO, Amsterdam 1956, pp. 228-233.
162 J.P.Chupp und P.E.Newallis, *Chem.Abstr.* 62,5298c (1965)
163 Review: E.Fluck und H.Binder, *Z.Anorg.Allg.Chem.* 354,113
(1967)
164 H.Hoffmann und G.Schumacher, *Tetrahedron Lett.* 31,2963(1967)
165 K.Dienert und W.Kuchen, *Phosphorus u.Sulfur* 3,131(1977)
166 A.Schmidpeter und C.Weingand, *Z.Naturforsch.* 24b,177(1969)
167 A.Ecker, I.Boie und U.Schmidt, *Angew.Chem.* 83,178(1971)
und *Monatsh.Chem.* 104,503(1973)
168 A.Schmidpeter und N.Schindler, *Angew.Chem.* 80,1030(1968)
169 N.Schindler und W.Plöger, *Synthesis* 1972,421
170 A.Schmidpeter und K.Schumann; unveröff. Versuche (Nitrone)
171 R.Huisgen, *Angew.Chem.* 75,742(1963)
172 L.A.Singer und K.W.Lee, *J.Chem.Soc., Chem.Comm.* 962(1974)
173 E.Zbiral und J.Schweng, *Monatsh.Chem.* 107,537(1976)
174 K.W.Lee und L.A.Singer, *J.Org.Chem.* 39,3780(1974)
175 O.J.Scherer und W.Gläsel, *Chem.Ber.* 110,3874(1977)
176 Y.Charbonnel und J.Barrans, *Tetrahedron* 32,2039(1976)
177 Y.Charbonnel und J.Barrans, *C.R.Acad.Sci., Ser.C*, 278,355(1974)
178 E.Niecke und W.Bitter, *Chem.Ber.* 109,415(1976)
179 E.Niecke und O.J.Scherer, *Nachr.Chem.Techn.* 23,395(1975)
180 E.Niecke und R.Kröher, *Angew.Chem.* 88,758(1976)
181 R.Appel und M.Halstenberg, *J.Organomet.Chem.* 99(1975)C25-C26
182 E.Niecke, W.Flick und S.Pohl, *Angew.Chem.* 88,305(1976)
183 E.Niecke, und W.Flick, *Angew.Chem.* 85,586(1973)
184 W.Zeiß, *Angew.Chem.* 88,582(1976)
185 S.Pohl, *Chem.Ber.* 109,3122(1976)
186 G.Köbrich, K.Flory und R.H.Fischer, *Chem.Ber.* 99,1793(1966)
187 W.R.Banford, *J.Chem.Soc.C*, 1967,1470
188 E.Niecke und W.Flick, *J.Organomet.Chem.* 104(1976)C23-C26
189 P.Friedrich, G.Huttner, J.Luber und A.Schmidpeter, *Chem.Ber.*
111,1558-1563(1978)
190 V.G.Adrianov, Yu.T.Struchkov, N.I.Shvetsov-Shilovskii, N.P.
Ignatova, R.G.Bobkova und N.N.Melnikov, *Dokl.Akad.Nauk SSSR*
211,1101(1973)

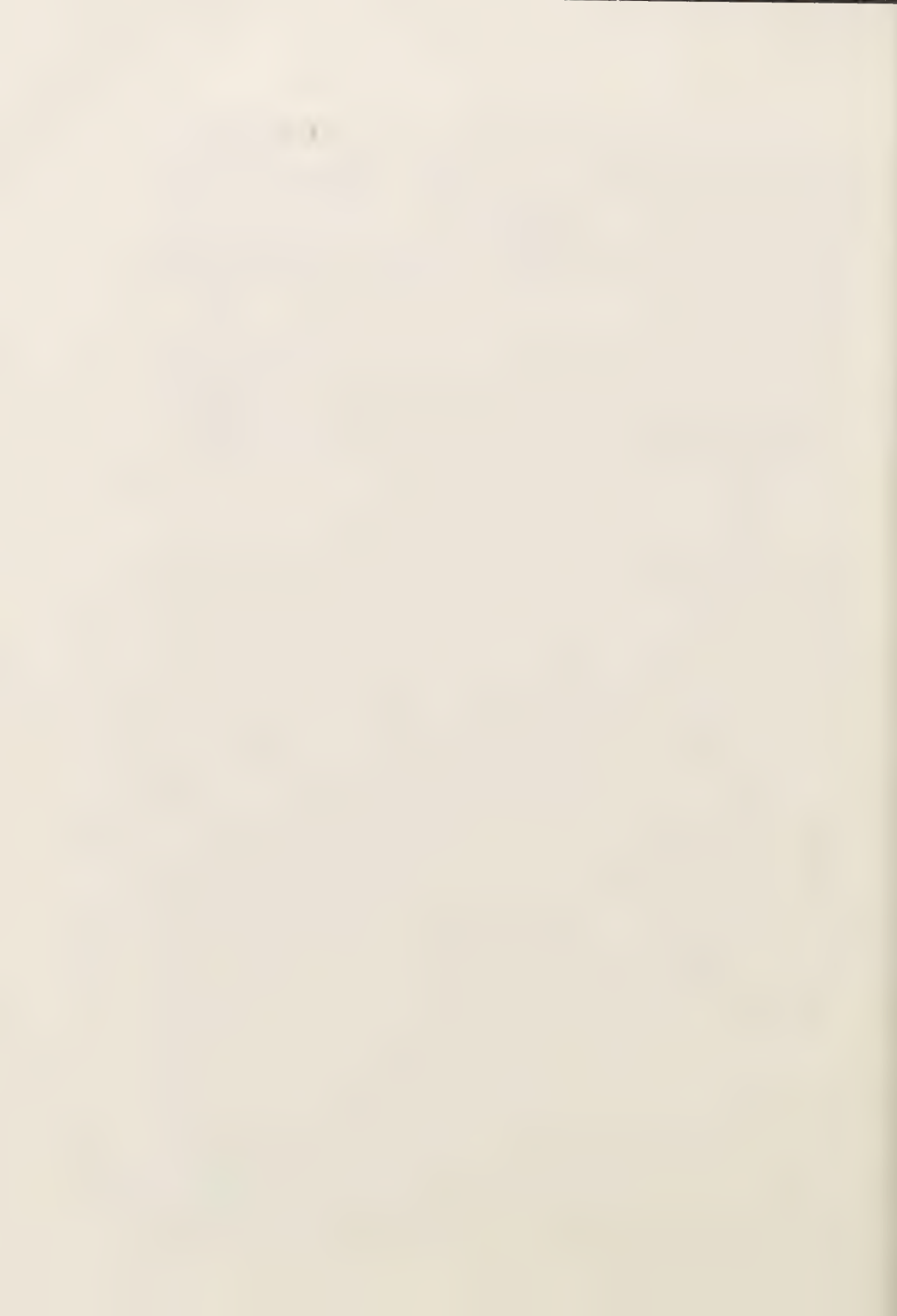
- 191 F.Ramirez, Bull.Soc.Chim.France 1970,3491
- 192 W.C.Hamilton, S.J.La Placa, F.Ramirez und C.P.Smith, J.Am. Chem.Soc. 89,2268(1967)
- 193 Holleman-Wiberg: 'Lehrbuch der Anorganischen Chemie' 71.-80.Aufl., Walter de Gruyter u.Co., Berlin 1971
- 194 A.Schmidpeter und Th.v.Criegern, W.S.Sheldrick und D.Schomburg, Tetrahedron Letters 1978, im Druck
- 195 M.G.Newton, J.E.Collier und R.Wolf, J.Am.Chem.Soc. 96, 6888(1974)
- 196 P.Narayanan, H.M.Berman, F.Ramirez, J.F.Marecek, Y.F.Chaw und V.A.V.Prasad, J.Am.Chem.Soc. 99,3336(1977)
- 197 W.S.Sheldrick, Topics in Current Chemistry 73,1(1978)
- 198 K.I.The, L.Vande Griend, W.A.Whitla, R.G.Cavell, J.Am.Chem. Soc. 99,7379(1977)
- 199 E.Niecke und W.Flick, Angew.Chem. 86,128(1974) und O.J.Scherer und N.Kuhn, Chem.Ber. 107,2123(1974)
- 200 R.Appel und M.Halstenberg, Angew.Chem. 87,810(1975)
- 201 R.Appel und M.Halstenberg, J.Organomet.Chem. 116(1976)C13-C16
- 202 R.Appel und M.Halstenberg, J.Organomet.Chem. 121(1976)C47-C48
- 203 R.Appel und M.Halstenberg, J.Organomet.Chem. 99(1975)C25-C26
- 204 R.Appel und M.Halstenberg, Angew.Chem. 89,268(1977)
- 205 R.Appel und M.Halstenberg, Angew.Chem. 87,810(1975)
- 206 W.Wolfsberger und W.Hager, Z.Anorg.Allg.Chem. 425,169(1976)
- 207 O.J.Scherer und P.Klusmann, Angew.Chem. 80,560(1968)
- 208 a) R.Appel, M.Halstenberg und F.Knoll, Z.Naturforsch. 32b, 1030(1977)
b) M.Halstenberg und R.Appel, Chem.Ber. 111,1815(1978)
- 209 A.F.Grapov, L.L.Mel'nikov und L.V.Razvodovskaya, Russ.Chem. Rev. 39,20(1970)
- 210 M.Becke-Goehring, Fortschr.Chem.Forsch. 10,207(1968)
- 211 T.C.W.Mak und J.Trotter, Acta Crystallogr. 18,81(1965)
- 212 R.Appel und G.Siegemund, Z.Anorg.Allg.Chem. 363,183(1968)
- 213 K.Burger, J.Fehn, J.Albanbauer und J.Friedl, Angew.Chem. 84,258(1972)
- 214 M.A.Shaw, J.C.Tebby, R.S.Ward und D.H.Williams, J.Chem. Soc.C, 1970,504
- 215 S.O.Grim und J.H.Ambrus, J.Org.Chem. 33,2993(1968)
- 216 a) D.E.C.Corbridge in: 'Topics in Phosphorus Chemistry', Intersc. Publ.New York, London, Sydney, Toronto, 1969, Bd. 6, S. 302.
b) G.A.Aksnes, Acta Chem.Scand. 15,692(1961)
c) A.J.Speciale, K.W.Ratts, J.Am.Chem.Soc. 85,2790(1963)
- 217 R.Huisgen und J.Wulff, Chem.Ber. 102,1833(1969)
- 218 Definition und Klassifizierung: R.Huisgen, Angew.Chem. 80 329(1968)
- 219 R.Huisgen, Angew.Chem. 75,604(1963)
- 220 A.Munoz, B.Garrigues und M.Koenig, J.Chem.Soc.,Chem.Comm. 1978,219
- 221 J.Gloede und H.Gross, J.Prakt.Chem. 320,140(1978)
- 222 H.J.Bestmann und R.Kunstmann, Angew.Chem. 78,1059(1966)und Chem.Ber. 102,1816(1969)
- 223 R.Huisgen und J.Wulff, Chem.Ber. 102,746(1969)
- 224 R.Huisgen und J.Wulff, Chem.Ber. 102,1848(1969)
- 225 Review: a) D.St.C.Black, R.F.Crozier und V.Ch.Davis, Synthesis 1975,205
b) J.Hamer und A.Macaluso, Chem.Rev. 64,473(1964)
- 226 R.Huisgen, H.Seidl, J.Brüning, Chem.Ber. 102,1102(1969)
- 227 C.W.Brown, K.Marsden, M.A.T.Rogers, C.M.B.Taylor und R.Wright, Proc.Chem.Soc., London, 1960,254

- 228 A.Eckel und F.Huisgen, Chem.Ber. 110,571(1977)
- 229 R.Huisgen, H.Hauck, R.Grashey und H.Seidl, Chem.Ber. 101
2568(1968)
- 230 R.Grashey und K.Adelsberger, Angew.Chem. 74,292(1962)
- 231 R.Grashey, H.Leitermann, R.Schmidt und K.Adelsberger,
Angew.Chem. 74,491(1902)
- 232 a) R.Huisgen, K.Adelsberger, E.Aufderhaar, H.Knupfer und
G.Wallbillich, Monatsh.Chem. 98,1618(1967)
b) J.S.Clovie, A.Eckell, R.Huisgen und R.Sustmann, Chem.
Ber. 100,60(1967)
- 233 R.Huisgen und J.Wulff, Chem.Ber. 102,1841(1969)
- 234 K.Bergesen, Acta Chem.Scand. 23,696(1969)
- 235 H.J.Bestmann, T.Denzel und R.Kunstmann, Tetrahedron Lett.
1968,2895
- 236 H.Schmidbaur und P.Holl, Chem.Ber. 109,3151(1976) vgl. auch
A.R.Hands, A.J.C.Mercer, J.Chem.Soc.,C, 1967,1099
- 237 R.Appel und M.Halstenberg, Chem.Ber. 109,814(1976)
- 238 S.Winstein und R.B.Henderson in: 'Heterocyclic Compounds',
R.C. Elderfield, Bd.1, John Wiley and Sons Inc. New York
1950, S. 22
- 239 a) D.Hellwinkel und W.Krapp, Chem.Ber. 110,693(1977)
b) D.Hellwinkel und W.Krapp, Angew.Chem. 86,524(1974)
- 240 D.B.Denney, D.Z.Denney, C.D.Hall und K.L.Marsi, J.Am.Chem.
Soc. 94,245(1972)
- 241 J.E.Richman, Tetrahedron Lett. 1977,559
- 242 D.Houalla, J.F.Brazier, M.Sanchez und R.Wolf, Tetrahedron
Lett. 1972,2969
- 243 D.Houalla, T.Mouheich, M.Sanchez und R.Wolf, Phosphorus
5,229(1975)
- 244 J.A.Miller und D.J.Stewart, J.Chem.Soc.Chem.Comm. 5,156(1977)
- 245 A.Schmidpeter, J.H.Weinmaier und E.Glaser, Angew.Chem. 89,
558(1977)
- 246 A.Schmidpeter, M.Junius und J.H.Weinmaier, Z.Naturforsch.
32b,841(1977)
- 247 J.C.Clardy, D.S.Milbraith, J.P.Springer und J.G.Verkaide,
J.Am.Chem.Soc. 98,623(1976)
- 248 A.Schmidpeter, W.S.Sheldrick und J.H.Weinmaier, unveröffent-
licht
- 249 R.G.Pearson, J.Am.Chem.Soc. 85,3533(1963)
- 250 H.Teichmann und G.Hilgetag, Angew.Chem. 79,1077(1967)
- 251 A.Hantzsch und H.Hibbert, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 40,1508(1907)
- 252 A.Schmidpeter, B.Wolf und K.Düll, Angew.Chem. 77,737(1965)
- 253 A.Senning, Acta Chem.Scand. 19,1755(1965)
- 254 H.Staudinger, G.Rathsam und F.Kjelsberg, Helv.Chim.Acta 3,
853(1920)
- 255 H.Sohr und K.-H.Iohs, Z.Chem. 7,153(1967)
- 256 a) J.J.Monagle, T.W.Campbell und H.F.McShane Jr., J.Am.Chem.
Soc. 84,4288(1962)
b) G.Aksnes und P.Frøyen, Acta Chem.Scand. 23,2697(1969)
c) K.Itoh, M.Okamura und Y.Ishii, J.Organomet.Chem. 65,327(1974)
- 257 L.Maier, Helv.Chim.Acta 47,120(1964)
- 258 E.Ciganek, J.Org.Chem. 35,1725(1970)
- 259 Th.Chan und J.R.Finkenbine, J.Am.Chem.Soc. 94,2880(1972)
- 260 R.G.Cavell und R.S.Leary, J.Chem.Soc.,Chem.Comm. 1970,1520
- 261 D.B.Denney, D.Z.Denney, C.D.Hall und K.L.Marsi, J.Am.Chem.
Ges. 94,245(1972)
- 262 V.M.Ignat'ev, Kh.M.Angelov, B.I.Jonin und A.A.Petrov, J.Gen.
Chem.USSR 45,2299(1972)

- 263 F.Ramirez, M.Novakowski und J.F.Marecek, J.Am.Chem.Soc. 98, 4330(1976)
- 264 F.Ramirez, M.Novakowski und J.F.Marecek, J.Am.Chem.Soc. 99, 4515(1977)
- 265 S.Trippett, Phosphorus and Sulfur 1,89(1976)
- 266 G.Kemp und S.Trippett, Tetrahedron Lett. 1976,4381
- 267 E.W.Turnblom und Th.J.Katz, J.Am.Chem.Soc. 95,4292(1973)
- 268 Y.Segall, I.Granoth, A.Kalir und E.D.Bergmann, J.Chem.Soc. Chem.Comm. 1975,399
- 269 M.Gallagher und G.Engelhardt; A.Munoz, G.Gence und M.Koenig, J.Chem.Soc.,Chem.Comm. 1976,321
- 270 J.Gloede und H.Gross, Tetrahedron Lett. 1976,917
- 271 J.Gloede, H.Gross und G.Engelhardt, J.Prakt.Chem. 1977,188
- 272 T.Koizumi, Y.Watanabe, Y.Yoshida und E.Yoshii, Tetrahedron Lett. 1974,1075
- 273 A.Schmidpeter und J.Luber, Chem.Ber. 110,1124(1977)
- 274 G.Hägele, W.Kuchen und Steinberger, Z.Naturforsch. 29b,349 (1974)
- 275 R.K.Harris, Can.J.Chem. 42,2275(1964)
- 276 H.Groeger, Dissertation München 1966
- 277 R.A.Zingaro und E.A.Meyers, Inorg.Chem. 1,771(1962)
- 278 E.Thilo und E.Schöne, Z.Anorg.Allg.Chem. 259,225(1949)
- 279 C.Malavaud und J.Barrans, Tetrahedron Lett. 1975,3077
- 280 R.Mathis, R.Burgada und M.Sanchez, Spectrochim.Acta A, 25 1201
- 281 M.Yoshifuji, S.Nakayama, R.Okazaki und N.Inamoto, J.Chem. Soc., Perkin Trans I, 19,2065(1973)
- 282 J.Goubeau, Angew.Chem. 81,343(1969)
- 283 H.R.Allcock, J.Am.Chem.Soc. 85,4050(1963)
H.R.Allcock, J.Am.Chem.Soc. 86,2591(1964)
H.R.Allcock und R.L.Kugel, J.Am.Chem.Soc. 91,5452(1969)
- 284 M.Wieber und W.R.Hoss, Monatsh.Chem. 101,776(1970)
- 285 R.R.Holmes und J.A.Deiters, J.Am.Chem.Soc. 99,3318(1977)
- 286 H.Wunderlich und D.Mootz, Acta Crystallogr. Sect.B, 30,935 (1974)
- 287 R.K.Brown und R.R.Holmes, Inorg.Chem. 16,2294(1977)
- 288 R.Sarma, F.Ramirez und J.F.Marecek, J.Org.Chem. 41,473(1976)
- 289 R.K.Brown und R.R.Holmes, J.Am.Chem.Soc. 99,3326(1977)
- 290 H.Wunderlich, Acta Crystallogr., B30,939(1974)
- 291 W.S.Sheldrick und D.Schomburg, unveröffentlicht
- 292 P.F.Meunier, J.A.Deiters und R.R.Holmes, Inorg.Chem. 15 2572(1976)
- 293 D.Hellwinkel, W.Krapp, D.Schomburg und W.S.Sheldrick, Z.Naturforsch. 31b,948(1976)
- 294 J.R.Devillers und R.R.Holmes, J.Am.Chem.Soc. 99,3332(1977)
- 295 J.I.Cadogan, R.D.Gould und N.J.Tweddle
- 296 M.Eisenhut, R.Schmutzler und W.S.Sheldrick, J.Chem.Soc. Chem.Comm. 1973,144
- 297 J.S.Szobota und R.R.Holmes, Inorg.Chem. 16,2299(1977)
- 298 J.A.Howard, D.R.Russell und S.Trippett, Chem.Comm. 1973,856
- 299 E.Duff, D.R.Russell und S.Trippett, Phosphorus 4,203(1974)
- 300 K.Khaleeludin und J.M.W.Scott, Chem.Ind.(London) 1966,1034
- 301 C.E.Griffin und M.Gordon, J.Am.Chem.Soc. 89,4427(1967)
- 302 H.R.Allcock und R.L.Kugel, Chem.Comm. 1968,1606
- 303 H.R.Allcock und E.C.Bisell, J.Am.Chem.Soc. 95,3154(1973)
- 304 D.Hellwinkel und H.J.Wilfinger, Chem.Ber. 103,1056(1970)
- 305 A.Munoz, G.Gence, M.Koenig und R.Wolf, C.R.Acad.Sci.Paris 280C,485(1975)
- 306 L.Anschütz, H.Broeker und F.Wenger, Liebigs Ann.Chem. 454, 71(1927)

- 307 a) D.B.Denney, D.Z.Denney und C.F.Ling, J.Am.Chem.Soc. 98,
6755(1976)
b) C.L.Lerman und F.H.Westheimer, J.Am.Chem.Soc. 98,179
(1976)
- 308 E.Fluck, H.Gross, H.Binder und J.Gloede, Z.Naturforsch. 21b,
1125(1966)
- 309 J.R.Beattie, K.Livingston und M.Webster, J.Chem.Soc. 1965,
7421
- 310 M.Webster und M.J.Deveney, J.Chem.Soc. A, 1968,2166
- 311 F.Ramirez, A.V.Prasad und J.F.Marecek, J.Am.Chem.Soc. 96,
7269(1974)
- 312 A.Munoz, G.Gence, M.Koenig und R.Wolf, C.R.Acad.Sci.Paris
280C,395(1975)
- 313 G.Gence, Thèse, Toulouse 1975
- 314 W.Wieker, A.-R.Grimmer und L.Kolditz, Z.Chem. 7,434(1967)
- 315 M.Wieber, K.Foroughi und M.Klingl, Chem.Ber. 107,639(1974)
- 316 R.Burgada, D.Bernard und C.Laurenço, C.R.Acad.Sci. Paris
276C,297(1973)
- 317 A.Munoz, G.Gence, M.Koenig und R.Wolf, Bull.Soc.Chim. Fr.
1975,1433
- 318 D.Bernard, R.Burgada, Phosphorus 5,285(1975)
- 319 D.Bernard, Thèse d'état, Paris 1974
- 320 A.Munoz, M.Sanchez, M.Koenig und R.Wolf, Bull.Soc.Chim.Fr.
1974,2193
- 321 A.Munoz, M.Koenig, G.Gence und R.Wolf, C.R.Acad.Sci.Paris
278C,1353(1974)
- 322 H.C.Freeman, J.F.Geldard, F.Lions und M.R.Snow, J.Am.Chem.Soc.
84,2262(1962)
- 323 G.Schöning und O.Glemser, Z.Naturforsch. 32b,117(1977)
- 324 O.Schlak, R.Schmutzler, H.-M.Schiebel, M.J.M.Wazeer und
R.K.Harris, J.Chem.Soc.Dalton Trans 1974,2153
- 325 a) M.L.Ziegler und J.Weiss, Angew.Chem. 81,430(1969)
b) K.Utvary, pers. Mitteilung
- 326 W.R.McWhinnie, Coord.Chem.Rev. 5,293(1970)
- 327 B.A.Arbusov in: 'Chimie Organique du Phosphore', Paris
C.N.R.S. 1970, S. 15
- 328 D.Hellwinkel, Chem.Ber. 99,3628(1966), ibid. 99,3642(1966)
ibid. 99,3660(1966)
- 329 M.Koenig, A.Klaébé, A.Munoz und R.Wolf, J.Chem.Soc.Perkin
Trans.II, 1976,955
- 330 S.Hüning, Angew.Chem. 76,400(1964)
- 331 D.T.Elmore, J.R.Ogle, W.Fletcher und P.A.Toseland, J.Chem.
Soc. 1956,4458
- 332 R.Rotter, Monatsh.Chem. 47,353(1926)
- 333 A.L.Henne, J.W.Sheppard und E.J.Young, J.Am.Chem.Soc. 72,
3577(1950)
- 334 E.Fischer, Liebigs Ann.Chem. 190,125
- 335 H.V.Pechmann, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 27,320(1894)
H.V.Pechmann und L.Seeberger, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 27,2121
(1894)
- 336 R.Huisgen, M.Seidel, G.Wallbillich und H.Knupfer, Tetrahe-
dron 17,3(1962)
- 337 O.C.Brady und R.F.Goldstein, J.Chem.Soc. 1926,2386
- 338 R.Huisgen, H.Hauck, H.Seidl und M.Burger, Chem.Ber. 102
1117(1969)
- 339 F.Kröhnke, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 20,3344(1887)
- 340 I.Brünning, R.Grashey, H.Hauck, R.Huisgen und H.Seidl, Org.
Synth. 46,127(1966)

- 341 O.Kamm in 'Organic Syntheses', John Wiley and Sons, Inc.
New York, Coll.Vol.I, 1932,445
- 342 'Houben-Weyl' Bd.VIII, S.691 und A.Werner, H.Buss, Ber.
Dtsch.Chem.Ges. 27,2193(1894)
- 343 a) H.Nöth und H.J.Vetter, Chem.Ber. 94,1505(1961) und
Chem.Ber. 96,1109(1963)
b) A.B.Burg und P.J.Slota, J.Am.Chem.Soc. 80,1108(1958)
- 344 J.S.Field und P.J.Wheatley, J.Chem.Soc., Dalton Trans.
1972,2269
- 345 A.D.U.Hardy und G.A.Sim, J.Chem.Soc., Dalton Trans.
1972,2305
- 346 D.Clark, H.M.Powell und A.F.Wells, J.Chem.Soc. 1942,642
- 347 H.R.Allcock und E.C.Bissell, J.Am.Chem.Soc. 95,3154(1973)
- 348 W.S.Sheldrick, J.Chem.Soc., Dalton Trans. 1974,1402
- 349 K.P.John, R.Schmutzler und W.S.Sheldrick, J.Chem.Soc.,
Dalton Trans. 1974,1841
- 350 K.P.John, R.Schmutzler und W.S.Sheldrick, J.Chem.Soc.
Dalton Trans. 1974,2466
- 351 A.D.Adley, P.M.Bird, A.R.Fraser und M.Onyschuk, Inorg.Chem.
11,1402(1972)
- 352 L.Pauling: 'The Nature of the Chemical Bond', 3.Aufl.
Cornell Univers. Press, New York 1960
- 353 R.Taube und S.Herzog, Z.Chem. 2,225(1962)
- 354 L.L.Merritt jr. und E.D.Schroeder, Acta Crystallogr. 2,801
(1956)
- 355 K.B.Dillon, R.N.Reeve und T.C.Waddington, J.Chem.Soc.,
Dalton Trans. 1977,2382
- 356 a) J.H.Barlow, S.A.Bone, D.R.Russel und S.Trippett, J.Chem.
Soc., Chem.Comm. 1976,1031
b) D.D.Swank, C.N.Caughlan, F.Ramirez und J.F.Pilot, J.Am.
Chem.Soc. 93,5236(1971)
- 357 W.S.Sheldrick, A.Schmidpeter und Th.v.Criegern, Z.Naturforsch.
33b,583(1978)
- 358 G.Sawitzki und H.G. von Schnering, Chem.Ber.109,3728(1976)
- 359 H.Bürger, Angew.Chem. 85,519(1973)
- 360 G.Aksnes und K.Bergesen, Acta Chem.Scand. 20,2508(1966)
- 361 F.H.Westheimer, Acc.Chem.Res. 1,70(1968)
- 362 P.B.D. de la Mare, J.G.Tillet und H.F. van Woerden, J.Chem.
Soc. 1962,4888
- 363 E.T.Kaiser, J.R.Katz und T.F.Wulfers, J.Am.Chem.Soc. 87,
3781(1965)
- 364 L.H.Sommer, O.F.Bennett, P.G.Campbell und D.R.Weynenberg,
J.Am.Chem.Soc. 79,3295(1957)
- 365 A.J.Ashe und R.L.Kuczkowski, J.Mol.Spectr. 42,457(1972),
57,428(1975)
- 366 H.W.W.Ehrlich, Acta Crystallogr. 13,946(1960)



Bisherige Veröffentlichungen

- 1) A.Schmidpeter, Th.v..Criegern und K.Blanck, Z.Naturforsch. 31b, 1058 - 1063(1976)
'Kationen des Hexakoordinierten Phosphors'
- 2) A.Schmidpeter, J.Luber und Th.v.Criegern, Z.Naturforsch. 32b, 845 - 849(1977)
'[1,3,2,4]Diazadiphospheto[2,1-b:4,3-b']bis[1,3,4,2 λ^5]oxa-diazaphosphole'
- 3) A.Schmidpeter und Th.v.Criegern, Angew.Chem.90,64(1978)
'Stabile[2+2]-Cycloaddukte von Ketonen mit Fünfringphosphazenen'
- 4) A.Schmidpeter und Th.v.Criegern, Angew.Chem.90,469(1978)
'Verschiedenartige Addukte von Isothiocyanaten an die λ^5 -Phosphazengruppe eines Azaphosphols'
- 5) A.Schmidpeter und Th.v.Criegern, J.Chem.Soc.,Chem.Comm. 1978,470
'[2+2]-Cycloadducts from Isocyanates and Azaphospholes'
- 6) A.Schmidpeter und Th.v.Criegern, W.S.Sheldrick und D.Schomburg, Tetrahedron Letters 1978, im Druck
'o-Phenylen-orthophosphat - chemische und strukturelle Sicherung einer umstrittenen Verbindung'
- 7) W.S.Sheldrick, A.Schmidpeter und Th.v.Criegern, Z.Naturforsch. 33b,583(1978)
'Die Kristallstruktur von 2,2'-Bipyridin-bis(brenzkatechyl)-phosphonium-hexafluorophosphat'
- 8) A.Schmidpeter und Th.v.Criegern, Chem.Ber. 111,(1978)
im Druck
'Isolierbare Phosphinimid-Keten-Cycloaddukte'
- 9) A.Schmidpeter und Th.v.Criegern, Z.Naturforsch. 33b(1978),
im Druck
'Cycloaddukte aus Phosphazenen der Koordinationszahl 2, 3 und 4'.

Lebenslauf

Thomas Friedrich Martin v. Criegern

geboren am 3.9.1947 in München

Eltern: Martin v. Criegern, Offizier a.D. und

Elfriede v. Criegern, geb. Sterzel

verheiratet seit 1970 mit Barbara v. Criegern, geb. Erler

Kinder: Isabel - Christina, geboren am 19.5.1971

Philipp, geboren am 11.6.1976

Ausbildung:

1953 - 1957	Volksschule in München
1957 - 1966	Oskar v. Miller - Realgymnasium in München
1966 - 1968	Bundeswehrdienstzeit in Mittenwald
1968 - 1974	Studium der Chemie an der Universität München
Okt. 1970	Diplom - Vorprüfung
Juni 1973	Diplom - Hauptprüfung
Sept. 1973 -	Anfertigung der Diplom- und Doktorarbeit
Juli 1978	am Institut für Anorganische Chemie der Universität München
seit Okt. 1973	wissenschaftlicher Mitarbeiter im Institut für Anorganische Chemie der Universität München



